ORSAY
Série A. N°
N° D'ordre
289

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Centre d'Orsay

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

DUPUY Michel

PREMIÈRE THÈSE

Diffusion dans le système uranium-plutonium et autodiffusion du plutonium epsilon

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 8 Juillet 1967, devant la Commission d'Examen

MM. GUINIER — Président
LACOMBE, CHEMLA — Examinateurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Centre d'Orsay

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

DUPUY Michel

PREMIÈRE THÈSE

Diffusion dans le système uranium-plutonium et autodiffusion du plutonium epsilon

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 8 Juillet 1967, devant la Commission d'Examen

MM. GUINIER — Président
LACOMBE, CHEMLA — Examinateurs

UNIVERSITÉ DE PARIS – FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Professeurs

Le Doyen
M. ZAMANSKY

MM.	PRENANT	T Anatomie & histologie comparée
	GRASSE	T Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T Chimie organique
	WYART	T Minéralogie & cristallographie
	TEISSIER	T Zoologie
	AUGER	T Physique quantique & relativité
	MONNIER	T Physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T Physique E.N.S.
	CARTAN	T Mathématiques E.N.S.
	LAFFITTE	T Chimie générale
	N...	T Géométrie supérieure
	COULOMB	T Physique du globe
Mlle	COUSIN	T Biologie animale SPCN
MM.	CHRETIEN	T Chimie minérale
	BOCQUET	T Zoologie
	KASTLER	T Physique E.N.S.
	EPHRUSSI	T Génétique
	GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM
	LUCAS R.	Recherches physiques
	THOMAS A.	T Biologie cellulaire
	MORAND	T Physique enseignement
	SOLEILLET	T Physique CPEM
	FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides
	DRACH	T Zoologie
	QUENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère
	GALLIEN	T Embryologie
	EICHHORN	T Botanique
	DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN
Mlle	CAUCHOIS	T Chimie physique
MM.	THELLIER	T Physique du globe
	PONCIN	T Mécanique générale
	DUBREIL	T Arithmétique & théorie des nombres
	QUELET	T Chimie organique
	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T Micropaléontologie
	JUNG	T Géologie
	TRILLAT	T Microscopie & diffraction électronique
	WIEMANN	T Chimie organique & structurale
	VASSY	T Physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T Théorie physique
	AMIEL	T Chimie générale
	HOCART	T Minéralogie & cristallographie
	J.P. MATHIEU	T Physique optique
	COUTEAUX	T Cytologie
	CHOQUET	T Théorie des fonctions & topologie
	FELDMANN	T Biologie végétale marine
	JOST	T Physiologie comparée
	FORTET	T Calcul des probabilités & physique mathématiques
	SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral
	CHOUARD	T Physiologie végétale
	MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)
	BRELOT	T Analyse supérieure
	NORMANT	T Synthèse organique
	BENARD	T Chimie appliquée
	DUGUE	T Statistique mathématique
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiologie végétale appliquée
	KIRRMANN	T Théories chimiques
	CHADEFAUD	T Botanique
Mlle	LE BRETON	T Physiologie de la nutrition
MM.	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLERS	T Anatomie & histologie comparées
	EHRESMANN	T Topologie algébrique
	FRANÇON	T Physique SPCN
	GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique
	DODEMENT	T Mathématiques MGP
	PISOT	T Technique mathématique de la physique
	ROCH	T Géologie
	SCHATZMANN	T Astrophysique
	TERMIER	T Géologie générale
	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique M.G.P.
	ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T Physique théorique
MM.	DIXMIER	T Mathématiques M.P.C.
	SOUCHAY	T Chimie générale
	AIGRAIN	T Electrotechnique
	BRUSSET	T Chimie systématique
M.	LEVY	T Physique théorique des hautes énergies
Mme	CHAIX	T Chimie biologique
	HUREL PY	T Biologie végétale CPEM
MM.	PANNETIER	T Chimie générale I
	BRUN	T Mécanique des fluides I
Mme	DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)
Mme	LELONG	T Mathématiques II E.N.S.
MM.	BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.
	COTTE	T Physique électricité
	DUBOIS J.E.	T Chimie organique physique
	LAMOTTE	T Zoologie E.N.S.
	OLMER	T Energétique générale
	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T Chimie physique
	BROSSEL	T Physique atomique
	BUSER	T Physiologie comparée
	CAMUS	T Physiologie végétale
	CURIEN	T Minéralogie & cristallographie
	POSSOMPES	T Zoologie
	PULLMANN	T Chimie quantique
	TEILLAC	T Physique nucléaire & radio-activité
	VILLE	T Econométrie
	WILLEMART	T Chimie CPEM
	FREYMANN	T Recherches physiques
	ROLLET	T Chimie minérale
Mlle	JOSIEN	T Chimie SPCN
MM.	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique & théorie des groupes
	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
	LUCAS G.	T Géologie
	ALLARD	T Chimie physique
	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales
	BRICARD	T Météorologie
Mme	ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie
MM.	JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes
	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements
Mlle	QUINTIN	T Electrochimie
MM.	MONOD	T Chimie du métabolisme
	DE POSSEL	T Analyse numérique
	CHARLOT	T Chimie analytique
	CHATELET	T Chimie CPEM
	MATTLER	T Physique SPCN
	BOUISSIERES	T Radiochimie
Mme	COUTURE	T Thermodynamique & mécanique physique
MM.	FRANC	T Biologie animale CPEM
	SCHNELL	T Botanique tropicale
	STOLKOWSKI	T Physiologie générale
	ACHER	T Chimie biologie
	BAUDOIN	T Biologie animale CPEM
	BEAUMONT	Biologie animale SPCN
	BLAMONT	Géophysique ionosphère
	BOUREAU	T Botanique
	CURIE D.	Physique MGP
	DURAND DELGA	T Géologie
	HELLER	T Physiologie végétale
	TORTRAT	T Calcul des probabilités
	CAILLEUX	T Géologie SPCN
	MAGNAN	Physique électricité
	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire
Mlle	FOURCROY	Biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET BRUHAT	Mécanique analytique & mécanique céleste
Mlle	VEIL	T Physiologie générale
MM.	LWOFF	T Microbiologie
	SIESTRUNCK	T Mécanique physique & expérim.
	CABANNES	T Mécanique générale
	CAIRE	T Géographie physique & géologie dynamique
	COMOLET	Mécanique des fluides
	DELLOUE	T Physique de l'exosphère
	HOUILLON	Biologie animale CPEM
	OLIVIER	Anthropologie
	SAMUEL	T Mathématiques (ENS Jeunes filles)
	THIRY	T Mécanique céleste
	ABELES	T Physique SPCN
	AMAT	T Thermodynamique
	AUBOIN	T Géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire & radio-activité
M.	BOUGIS	Biologie végétale marine Villefranche s/Mer
MM.	RIGAUDY	T Chimie SPCN
	COLLONGUES	Chimie CPEM
	DUBERT	Biochimie
	NOZIERES	Physique générale
	CADIOT	Chimie organique
	IVANOFF	Océanographie physique
	FRANÇOIS	Zoologie
	TALBOT	Génie chimique
Mme	NOUGARÈDE	Botanique
MM.	BRUHAT	T Mathématiques MPC
	FOURNET	Electricité générale
	DEHEUVELS	T Mathématiques propédeutique
	FURON	T Géologie SPCN
Mme	GANS	T Génétique
MM.	GENEVES	Biologie végétale CPEM
	HUPE	T Pétrographie
	HOLLANDE	T Biologie générale
	LIONS	T Analyse numérique
	MAITTE	T Chimie organique
	NICOLAS	Géologie appliquée
	PANIGEL	Biologie générale
	RAVIER	T Pétrographie
	MOREL F.	T Physiologie comparée
	ROSEAU	T Mécanique théorique des fluides
	ROUBINE	Electronique E.S.E.
	SILBER	T Chimie CPEM
	UEBERSFELD	T Electronique
	HERVE	T Théories physiques
		T Mathématiques
Mme	PECKER-WIMEL	T Astrophysique
MM.	BALKANSKI	Physique M.P.C.
	LE CORRE	T Electricité
	NATAF	T Physique nucléaire & radio-activité
	ECHALIER	Biologie animale CPEM
	BARRAUD	T Physique CPEM
	DARS	Géologie structurale & appliquée
	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
	SIGWALT	T Chimie SPCN
	BLAQUIERE	Electronique
	BARUCH	Physique propédeutique
	ARNOUS	T Physique théorique
	SLONIMSKI	Génétique
	MALLIAVIN	T Mathématiques propédeutique
	GAUDEMAR	Chimie propédeutique
	BROUSSE	T Mécanique théorique
	ROSCH	T Astronomie
	GUY	T Physique expérimentale
	LAZARD	Mathématiques MPC
	MOREL P.	Physique MPC
	ARSAC	Programmation
	LEFEBVRE	Chimie MPC
	BOK	Physique propédeutique
	CHAPEVILLE	Biochimie
	BENOIT	Physique CPEM
	RIO	Chimie CPEM
	JAUZEIN	Géologie ENS
	PREVOST G.	Biologie végétale CPEM
	FAVARD P.	Biologie animale CPEM
Mme	CHARNIAUX-COTTON	Evolution des êtres organisés
Mlle	FICINI	Chimie CPEM
MM.	LEQUEUX	Astronomie
	COHEN TANNOUDJI	Physique atomique
	TAVERNIER	Physique CPEM
	DURAND Michel	Biologie animale SPCN
	PASCAUD	Physiologie
Mme	PETIT	Biologie animale CPEM
MM.	CAGNAC	Physique agrégation
	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
	KRASNER	T Mathématiques
	BENZECRI	T Statistiques
	VINH MAU	Physique M.G.P.
	DUQUESNES	Physique CPEM
	SCHUTZENBERGER	Programmation
	TREMILLON	Chimie MPC
	FAYARD	Chimie MPC
	BUVET	Chimie CPEM
	AUTHIER	Physique MPC
	PICINBONO	T Physique CPEM
	BONNEFILLE	Electrotechnique
Mme	PUISEUX DAO	Biologie végétale

UNIVERSITÉ DE PARIS – FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

Professeurs

MM.	MANGENOT G.	T Biologie végétale
	JACQUINOT P.	T Optique
	GUINIER A.	T Electricité & physique des solides
	GRIVET P.	T Electronique
	BLANC-LAPIERRE A.	T Accélérateur linéaire
	L'HERITIER P.	T Génétique des virus
	LEMEE G.	T Ecologie végétale
	MOYSE A.	T Physiologie végétale
	DODE M.	T Chimie thermodynamique
	DENY J.	T Mathématiques
	RIVIERE A.	T Géologie générale & sédimentologie
	MICHEL A.	T Chimie minérale
	MAY R.	T Anatomie comparée
	DELANGE H.	T Mathématiques
	CHAPELLE J.	T Physique expérimentale
	LACOMBE P.	T Métallurgie
	BENOIT P.	T Physiologie générale
	GUINOCHET J.	T Biologie végétale SPCN
	NERON A.	T Mathématiques
	NOZERAN R.	T Botanique approfondie
	CASTAING R.	T Thermodynamique
	ELLENBERGER F.	T Géologie structurale
	LEDERER E.	T Chimie biologique
	RIZET J.	T Génétique
	LENDER T.	T Biologie animale SPCN
	POITOU G.	T Mathématiques
	FREON P.	T Chimie organique
	TONNELAT	T Biologie physico-chimique
	BRUNN Jan	T Géologie historique
	JEAN M.	T Physique nucléaire
MM.	BERGERARD J.	T Zoologie
	ROGER J.	T Paléontologie
	LEFORT M.	T Chimie nucléaire
	LAGARRIGUE A.	T Physique des hautes énergies
	JULLIEN J.	T Chimie structurale organique
	ARNULF A.	T Optique
	ROUAULT M.	T Diffraction électronique
	MARECHAL A.	T Optique théorique et appliquée
	MAZET R.	T Mécanique générale
	DAVID Serge	T Chimie agrégation
	GUERIN H.	T Chimie des gaz et des combustibles
	LESIEUR L.	T Mathématiques MPC et algèbre
	KOURGANOFF	T Astronomie
	ARNOULT P.	T Physique électronique
	KAHANE J.P.	T Mathématiques
	BROCHARD J.	T Physique propédeutique
Mme	ROIZEN	T Physique C.P.E.M.
MM.	BERTEIN F.	T Electronique
	MALGRANGE B.	T Mathématiques
	CORABOEUF E.	T Physiologie animale
	FRIEDEL J.	T Physique des solides
	CHEVAUGEON J.	T Cryptogamie
	MEYER P.	T Physique théorique & atomique
	LEHMANN P.	T Accélérateur linéaire
	CHABBAL R.	T Physique propédeutique
	DELCROIX J.M.	T Physique des plasmas
	CERF J.	T Mathématiques
	D'ESPAGNAT B.	T Physique théorique
	SCHAEFFER P.	T Microbiologie
	DE GENNES P.	T Physique des solides
Mme	MARTY N.	Physique propédeutique
MM.	GOURDIN M.	Physique théorique
	PEREZ-Y-JORBA	Physique propédeutique
	GORENFLOT E.	Biologie végétale SPCN
	RIOU M.	Physique nucléaire
	BROUSSE R.	Géologie S.P.C.N.
	LIORET C.	Physiologie végétale
	CLAUSER H.	Chimie biologique
	JANCOVICI B.	Physique atomique
	LURCAT J.	Physique propédeutique
	LE BERRE J.	Entomologie
	LAVOREL J.	Biophysique
	PERIO P.	Physique propédeutique
	FETIZON M.	Stéréochimie
	CHEMLA M.	Chimie des isotopes
	MAZIERES C.	Chimie SPCN
	VILKAS M.	Chimie C.P.E.M.
	BLANDIN A.	Physique des solides
	BRUN G.	Génétique
	MERCOUROFF	Physique agrégation
	ANDRE J.	Microscopie électronique
	CHEVALLIER F.	Physiologie animale
Mlle	MARCOU	Biologie cellulaire C.P.E.M.
MM.	BOURDU R.	Physiologie végétale
	BERKALOFF A.	Biologie animale CPEM
Mlle	LEFORT M.	Biologie cellulaire CPEM
Mme	LAMBERT	Physique C.P.E.M.
MM.	BIZOT J.C.	Physique M.P.C.
	GUIRAUD J.P.	Mécanique
	LABOUESSE B.	Chimie SPCN

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses dans les laboratoires des Services des Eléments Combustibles au Plutonium et d'Etudes Radiométallurgiques. (Section de Métallurgie).

J'exprime ma profonde gratitude à M. P. LACOMBE, Professeur à la faculté des Sciences d'Orsay et à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires de Saclay, Directeur du Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines de Paris, pour m'avoir orienté dans cette voie et pour l'intérêt qu'il a constamment porté à ce travail.

Je suis particulièrement reconnaissant à M. le Professeur A. GUINIER d'avoir accepté la présidence de ce jury et à M. le Professeur M. CHEMLA qui a bien voulu en être membre.

Les précieux conseils de M. Y. QUERE, chef de la Section de Métallurgie du Plutonium, et de M. D. CALAIS m'ont permis de mener à bien cette étude et je les en remercie très sincèrement.

Enfin, je prie tout le personnel du laboratoire de trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour la collaboration qu'il m'a apportée au cours des années passées en sa compagnie.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 9

Chapitre I - METHODE D'ANALYSE D'ECHANTILLONS A BASE DE PLUTONIUM PAR MICROANALYSE X 11

I - Préparation des échantillons 11

a) Décontamination du plutonium et de ses alliages . 11

b) Contrôle de la tenue du formvar 12

c) Influence de la pellicule de formvar sur les résultats du dosage 13

II - Spectres d'émission X du plutonium 13

III - Calcul des facteurs correctifs dans le système U-Pu. 14

A) Correction due à l'effet du numéro atomique . . . 16

a) Calcul des facteurs de ralentissement S . . . 16

b) Calcul des facteurs de rétrodiffusion R et ξ . 17

c) Correction globale due à l'effet de Z 18

d) Remarque 19

B) Correction d'absorption 20

C) Correction de fluorescence 22

a) Excitation raie par raie 22

b) Excitation par le fond continu 23

D) Conclusion 23

Pages

IV - Application : Solubilité du plutonium dans l'uranium α et de l'uranium dans la phase ζ 24
1) Résultats antérieurs 24
2) Préparation des échantillons 24
3) Examen micrographique 25
4) Analyse à la microsonde 25

Chapitre II - DIFFUSION DANS LE SYSTEME URANIUM-PLUTONIUM 27

I - Rappel des lois de la diffusion 27
1) Equation de Fick 27
2) Solutions de l'équation de Fick 28
a) D indépendant de la concentration 28
b) D dépend de la concentration 29

II - Diffusion dans le système U-Pu biphasé 31
1) Préparation des couples de diffusion 32
2) Examen micrographique 32
3) Microanalyse X 33
4) Résultats expérimentaux 34
5) Diffusion intergranulaire 35
6) Analyse des résultats 36

III - Diffusion dans le système U-Pu en phase homogène . . 39
1) Préparation des couples de diffusion 40
2) Abrasion 40
3) Décontamination 41
4) Comptage α 41
5) Micrographie et autoradiographie 42
a) Méthode expérimentale 42
b) Résultats 43
6) Coefficients de diffusion 45
7) Conclusion 46

Chapitre III - AUTODIFFUSION DU PLUTONIUM EN PHASE ε 47

I - Introduction 47

Pages

II - Méthode expérimentale 48

1) Principe 48

2) Spectrographie γ. 48

3) Préparation et examen des couples de diffusion 49

4) Méthode de Gruzin 50

III - Analyse des résultats 52

1) Formules 52

2) Corrections 53

a) Correction de montée en température 53

b) Correction de dilatation 56

3) Energie d'activation et facteur de fréquence. . 57

4) Erreurs expérimentales 57

a) Erreurs de distance 58

b) Erreurs de géométrie 58

c) Erreurs de comptage 59

5) L'autodiffusion du plutonium 61

IV - L'autodiffusion dans les métaux cubiques centrés. 63

1) Règle de la température de fusion 64

a) Q faible 64

b) Q = f (T) 65

c) Cas du vanadium 65

2) Règle de Gibbs 65

3) Recherche d'autres mécanismes de diffusion . . 67

a) Diffusion par bilacunes 68

b) Diffusion le long des dislocations 70

c) Influence des impuretés 72

d) Conclusion 73

CONCLUSION 75

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544305_0018

INTRODUCTION

Le plutonium est fréquemment considéré comme un "mauvais métal". Cette réputation se justifie dans trois domaines :

- les propriétés physiques du plutonium s'apparentent dans bien des cas à celles des métaux de transition et aux métaux de terres rares. Ses conductibilités thermique et électrique sont très faibles (environ 100 fois inférieures à celles du cuivre). Sa structure électronique et sa structure de bande sont très complexes.

- les propriétés métallurgiques : le plutonium est le seul métal à présenter 6 phases allotropiques : α et β monocliniques, γ orthorhombique, δ cubique à faces centrées, δ' quadratique centrée et ε cubique centrée. Sa réactivité envers l'oxygène est grande : son oxydation superficielle totale après quelques heures d'exposition à l'air rend son examen micrographique très délicat.

- les propriétés radio-toxiques : le plutonium est principalement un émetteur α. La dose critique a été fixée à 0,6 μg. Quand on sait que l'oxyde de plutonium est pulvérulent, on comprend qu'il est impératif de travailler le plutonium dans des boîtes à gants étanches, maintenues en dépression de quelques centimètres d'eau.

Tout cela n'est guère engageant. Et pourtant, un certain nombre de propriétés sont remarquables : coefficients de dilatation négatifs des phases δ et δ', diagramme pression-température présentant un liquidus à pente négative, possibilité d'auto-irradiation .....

Ces propriétés justifient amplement que l'on s'intéresse aux défauts dans ce métal et en particulier à la diffusion. Mais on pouvait se demander s'il serait possible d'appliquer au plutonium les méthodes modernes d'examen (microanalyse X, comptage α, spectrographie γ). C'est là l'objet de ce travail au cours duquel nous avons étudié la diffusion du plutonium dans l'uranium α et dans le plutonium.

I - MÉTHODE D'ANALYSE D'ÉCHANTILLONS A BASE DE PLUTONIUM PAR MICROANALYSE X

I° - PREPARATION DES ECHANTILLONS

L'analyse d'alliages ou de céramiques à base de plutonium à l'aide du microanalyseur à sonde électronique de Castaing, est menée d'une manière semblable à celle préconisée par SCOTT et RANZETTA [1] [2]. Une méthode de décontamination d'échantillon contenant du plutonium sera décrite. Elle permet de surmonter les difficultés entraînées par la manipulation de matériaux émetteurs α et de rendre possible l'analyse du plutonium sur une microsonde CAMECA qui n'est pas en boîte à gants.

a) Décontamination du plutonium et de ses alliages

Afin de rendre la décontamination ultérieure plus facile, l'échantillon est enrobé dans de l'araldite. Seule la surface à analyser est en contact avec l'atmosphère. Après polissage mécanique, et électrolytique s'il y a lieu, l'échantillon est nettoyé par ultra-sons dans le trichloréthylène et introduit dans une capsule de plexiglas propre. Le tout est alors transféré dans une chaîne de décontamination qui comprend deux

boîtes à gants en série, très peu contaminées. L'échantillon est soigneusement lavé au savon liquide et à l'alcool, puis collé et décollé sur du ruban "scotch". Cette dernière opération est répétée plusieurs fois. A intervalles réguliers, l'activité α du ruban de scotch est mesurée à l'I.P.A.B. (intégrateur portatif α β). Lorsque le comptage devient inférieur à 5 chocs par seconde, nous disposons l'échantillon dans un étui spécial (fig. I). Cet étui porte-échantillon a été conçu pour répondre aux exigences suivantes :

- Possibilité d'introduire de gros échantillons (diamètre maximum II mm, très supérieur à ce que permet le porte-échantillon Cameca standard).

- Décontamination aisée en cas de contamination accidentelle.

- Assurer un contact électrique permettant l'écoulement des électrons et de la chaleur.

La surface de l'échantillon préparée métallographiquement est recouverte d'une solution de formvar à 0,25 % dans du chloroforme. Après évaporation du solvant, la surface est recouverte d'une fine pellicule de formvar. L'échantillon, après un dernier contrôle de l'étui, peut être sorti à l'air libre, monté sur un porte-échantillon spécial (fig. I) et introduit dans le micro-analyseur. Cette dernière opération se fait en masque à gaz.

On opère de même pour le témoin (généralement plutonium pur). Des étuis et porte-témoins spéciaux ont été prévus à cet effet (fig. I).

b) Contrôle de la tenue du formvar

Nous avons contrôlé la tenue du formvar sous vide de la ma-

nière suivante : l'échantillon, dans des conditions identiques à celles de son introduction dans la microsonde, est placé dans un conteneur muni d'un filtre. Ce dernier est placé dans un dessicateur (lui-même situé dans une boîte à gants propre) relié à une pompe primaire pendant 3 heures environ. Le contrôle du conteneur et du filtre est effectué ensuite à l'I.P.A.B. Aucune activité n'a jamais été observée.

La tenue du formvar sous l'impact électronique est également excellente. La pellicule tient même au niveau des fissures de l'échantillon et de la zone de raccordement échantillon-étui. Il convient cependant d'être prudent et de régler le débit électronique sur une valeur pas trop forte pour éviter un échauffement exagéré sous l'impact. De même, pour éviter en cas d'accident une contamination générale de l'appareil, il est recommandé, lorsqu'on travaille avec de courtes longueurs d'onde, de fermer les fenêtres des spectrographes qui sont alors transparentes aux rayonnements analysés.

c) Influence de la pellicule de formvar sur les résultats du dosage

En accord avec les observations de SCOTT [2], l'emploi de tensions accélératrices élevées diminue le facteur correctif dû au formvar. Nous avons vérifié qu'il est nul pour une tension accélératrice de 35 kV en comparant l'émission X de deux témoins d'uranium pur dont l'un était recouvert de formvar. Enfin, l'emploi de pellicules suffisamment minces (présentant de ce fait des franges d'interférence) ne provoque pas de déplacement du point d'impact électronique par formation de charges locales.

2° - SPECTRES D'EMISSION X DU PLUTONIUM

Les spectres L et M ont été donnés par BARTON [3], CAUCHOIS [4][5], MERRILL [6] et BOBIN [7] [8]. Nous avons effectué une nouvelle détermination à l'aide de la microsonde à partir d'un alliage U-Pu à 15 % de plutonium afin d'étalonner le spectrographe avec les raies de l'uranium (fig. 2 et 3).

La détermination de tels spectres d'émission est importante pour obtenir la correction de fond continu.

Le tableau I donne nos résultats concernant les longueurs d'onde des raies les plus importantes ($L\alpha_1$, $M\alpha_1$, $M\beta$) comparés à ceux des auteurs précités.

On remarquera que le système U-Pu doit être analysé soit avec les raies Pu $M\beta$ et U $M\alpha_1$, soit à l'aide des raies $L\alpha_1$ des deux éléments. Les raies U $M\beta$ et Pu $M\alpha_1$ sont trop rapprochées, ce qui rend la correction de fond continu impossible.

3° - CALCUL DES FACTEURS CORRECTIFS DANS LE SYSTEME U-Pu

Considérons une anticathode constituée d'un alliage A-B. La concentration massique $C_{O,A}$ de l'élément A dans A-B est donnée par l'expression suivante dite de première approximation [9]

$$C_{O,A} = \frac{I^{A}}{I^{(A)}}$$

I^{A} : intensité d'une raie caractéristique de l'élément A dans A-B

$I^{(A)}$: intensité de la même raie caractéristique de l'élément A dans un témoin A pur.

On dit qu'il y a proportionnalité entre l'émission et la concentration.

Cette expression serait rigoureuse si, d'une part l'électron incident ionisait les atomes A dans les mêmes conditions, et si, d'autre part les photons engendrés au sein de l'anticathode étaient absorbés d'une manière identique dans le témoin pur et l'échantillon.

Or, l'électron incident est soumis dans ces deux cas à un ralentissement différent et possède une probabilité d'être rétrodiffusé avec une énergie non négligeable, qui diffère suivant la nature de l'anticathode. La théorie nous montre que ralentissement et rétrodiffusion sont fortement fonction du numéro atomique de l'anticathode. Nous appellerons cette correction à apporter : correction due à l'effet du numéro atomique.

De même, l'absorption des photons sera différente suivant les cas, et surtout fonction des coefficients d'absorption, d'où la correction d'absorption.

De plus, nous savons que, dans une anticathode composée d'éléments A, B, C..., les atomes tels que A peuvent émettre des photons qui ne sont pas dûs à l'ionisation par un électron mais par un photon émis par B ou C. Une troisième correction sera nécessaire : c'est la correction de fluorescence.

Nous allons évaluer ces trois corrections dans le système uranium-plutonium.

A) Correction due à l'effet du numéro atomique

On passe de la concentration massique vraie C_0 à la concentration C_θ, corrigée de l'effet de numéro atomique à l'aide de la formule suivante : (dans le cas par exemple d'un dosage en uranium) [10]

$$C_{\theta',U} = \frac{1}{I + \frac{C_{O,Pu}}{C_{O,U}} \cdot \frac{S_{Pu}}{S_U} \cdot \frac{1 - R_U \, \beta_U}{1 - R_{Pu} \, \beta_{Pu}}} \qquad (1)$$

S : facteur correctif dû au ralentissement des électrons

R : coefficient de rétrodiffusion des électrons

β : fraction des électrons rétrodiffusés perdus pour l'ionisation (c'est-à-dire ceux qui ressortent de l'anticathode avec une énergie supérieure à celle du niveau à exciter).

a) calcul des facteurs de ralentissement S

Les coefficients de ralentissement S sont déduits des résultats de NELMS [11] à l'aide de la loi de BETHE [12]

$$S = -\frac{dE}{d(\rho x)} = 2\pi e^4 N \frac{Z}{A} \frac{\mathrm{Log}\,(2E/J)}{E}$$

N : nombre d'Avogadro

e : charge de l'électron

E : énergie des électrons incidents

J : potentiel moyen d'ionisation d'un atome de numéro atomique Z :

$J = 11{,}5\ Z$ (en eV)

A : masse atomique

Pour E = 35 kV, NELMS donne $S_U = 3{,}23$. Par simple rapport, nous en déduisons $S_{Pu} = 3{,}27$

b) calcul des facteurs de rétrodiffusion R et η

Les coefficients de rétrodiffusion R que nous utilisons sont ceux d'ARCHARD [I3]. R est indépendant de l'énergie des électrons incidents. Il n'est fonction que du numéro atomique de l'anticathode.

$$R_U = 0{,}487 \qquad R_{Pu} = 0{,}489$$

Le facteur η peut être déterminé à partir des expériences de KULENKAMPFF [I4] sur le spectre des énergies des électrons rétrodiffusés par une méthode électrique de champ antagoniste.

Soit n_o le nombre d'électrons incidents d'énergie U_o. La figure 4 représente la variation du nombre d'électrons rétrodiffusés $Rn_o\eta$ en fonction de la contre tension U rapportée à U_o. Des mesures ont été réalisées sur quatre éléments (Al, Cu, Ag, Pt).

Nous assimilerons U au potentiel d'excitation V du niveau à exciter :

$V_{U\ L\ III}$ = I7 I63 eV [I5]

$V_{U\ M\ V}$ = 3 550 eV [I5]

$$V_{Pu\ L\ III} = 18\,050 \text{ eV} \quad [4]$$

$$V_{Pu\ M\ IV} = 3\,968 \text{ eV} \quad [5]$$

Pour une tension accélératrice V_o de 35 kV, nous obtenons, pour chaque raie utilisée, les taux d'excitation suivants :

$$\left(\frac{V}{V_o}\right)_{U\ L\alpha_I} = 0{,}490$$

$$\left(\frac{V}{V_o}\right)_{U\ M\alpha_I} = 0{,}101$$

$$\left(\frac{V}{V_o}\right)_{Pu\ L\alpha_I} = 0{,}516$$

$$\left(\frac{V}{V_o}\right)_{Pu\ M\beta} = 0{,}113$$

Pour chacun de ces taux d'excitation, nous lisons sur la figure 4 les $Rn_o\eta$ des quatre éléments étudiés par KULENKAMPFF et nous en déduisons par extrapolation en fonction de Z : $(Rn_o\eta)_{Pu}$ et $(Rn_o\eta)_U$. Fig. 5

Si l'énergie du potentiel à exciter était nulle (U = 0), tous les électrons rétrodiffusés seraient évidemment perdus pour l'ionisation; donc $\eta = 1$ pour $\frac{U}{U_o} = 0$. Sur la figure 5, à l'abscisse $\frac{U}{U_o} = 0$, nous lisons donc les Rn_o pour les 4 éléments étudiés. Une extrapolation de Rn_o en fonction de Z nous donne $(Rn_o)_U$ et $(Rn_o)_{Pu}$. En définitive, pour chaque raie utilisée, le rapport $\frac{Rn_o\eta}{Rn_o}$ nous fournit η pour l'uranium et le plutonium.

c) correction globale due à l'effet de Z

Posons $\alpha_U = \frac{S_{Pu}}{S_U} \cdot \frac{1 - R_U \, \zeta_U}{1 - R_{Pu} \, \zeta_{Pu}}$

et $\alpha_{Pu} = \frac{S_U}{S_{Pu}} \cdot \frac{1 - R_{Pu} \, \zeta_{Pu}}{1 - R_U \, \zeta_U}$

Pour un potentiel accélérateur de 35 kV, on aboutit ainsi aux facteurs correctifs dûs à l'effet de Z.

$\alpha_U \; L\alpha_1 = 1{,}016$

$\alpha_U \; M\alpha_1 = 1{,}020$

$\alpha_{Pu} \; L\alpha_1 = 0{,}985$

$\alpha_{Pu} \; M\beta = 0{,}977$

Ce qui conduit à la mesure des concentrations $C_{\theta' U}$ et $C_{\theta' Pu}$ en appliquant la formule (I).

d) Remarque

DERIAN [16] a déterminé expérimentalement $R\zeta$ en fonction de $\frac{Vo}{V}$ dans le cuivre et l'or, en recueillant les électrons rétrodiffusés pour les faire participer à l'émission X jusqu'à épuisement de leur énergie. Pour des taux d'excitation connus $\frac{Vo}{V}$ correspondant aux raies $U_{L\alpha_I}$ et $Pu_{L\alpha_I}$, nous déduisons les $R\zeta$ du cuivre et de l'or. L'extrapolation linéaire en fonction de Z nous donne les $R\zeta$ de l'uranium et du plutonium pour les raies $L\alpha_I$ de ces éléments. Les facteurs de correction α ainsi obtenus sont comparables à

ceux déduits de la méthode précédente

$$\alpha\, U_{L\alpha_1} = 1{,}021$$

$$\alpha\, Pu_{L\alpha_1} = 0{,}979$$

La correction due à l'effet de Z est plus importante dans ce dernier cas. Ceci peut venir de l'extrapolation linéaire que nous effectuons, ne disposant que de deux valeurs de $R\,\xi$. Or nous savons que la courbe $R\,\xi = F(Z)$ a une concavité tournée vers les $R\,\xi$ négatifs, ce qui réduit la correction de rétrodiffusion. C'est pourquoi nous préférons employer les résultats de Kulenkampff et d'Archard pour déterminer ξ et R.

B) - Correction d'absorption

La correction d'absorption est effectuée à l'aide de la méthode de PHILIBERT [17]. Elle permet de passer de C_θ, concentration corrigée de l'effet de Z, à C_θ, concentration corrigée de l'effet de Z et de l'absorption :

$$C_{\theta_A} = C_{\theta'_A} \frac{f_{AB}(\chi_{AB})}{f_A(\chi_A)}$$

avec

$$\chi_A = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{dans A}} \cdot \operatorname{cosec}\theta$$

$$\chi_{AB} = C_A \chi_A + C_B \chi_B$$

$\frac{\mu}{\rho}$: coefficient d'absorption massique

θ : angle d'émergence du rayonnement X (imposé par le spectrographe).

Pour

$U_{L\alpha_1}$ cosec θ = 3,82

$Pu_{L\alpha_1}$ cosec θ = 3,84

$U_{M\alpha_1}$ cosec θ = 3,24

$Pu_{M\beta}$ cosec θ = 3,27

La fonction $f(\chi)$ a la forme analytique suivante

$$f(\chi) = \frac{1}{(1 + \frac{\chi}{\sigma}) \left[1 + \frac{h}{1+h} \frac{\chi}{\sigma} \right]}$$

Elle représente le facteur correctif qui permet de passer de l'intensité engendrée à l'intensité émise.

σ : coefficient de Lénard. La loi de transmission des électrons est représentée par $\sigma(\rho z) = \exp(-\sigma \rho z)$. σ est indépendant de la nature de l'anticathode et n'est fonction que de la haute tension. Pour 35 kV, $\sigma = 1340$.

h : paramètre fonction de la nature de l'anticathode :

$$h = 1{,}2 \frac{A}{Z^2}$$

$$h_U = 0,034$$

$$h_{Pu} = 0,032$$

Pour une anticathode de concentration en uranium $C_{O,U}$, la valeur de h est déterminée en moyennant A et Z à l'aide des concentrations massiques.

$h_{moyen} = I,2 \frac{A \text{ moyen}}{Z^2 \text{ moyen}}$; il n'est exprimé qu'avec 2 chiffres significatifs :

$$C_{O,U} < 0,1 \qquad h = 0,032$$

$$0,1 \leqslant C_{O,U} \leqslant 0,8 \qquad h = 0,033$$

$$C_{O,U} > 0,8 \qquad h = 0,034$$

Les coefficients d'absorption massiques $\frac{\mu}{\rho}$ ont été calculés pour le plutonium par la méthode de JÖNSSON [I8] (fig. 6). Le tableau II donne les différentes valeurs des coefficients d'absorption des raies $L\alpha_1$, $M\beta$ et $M\alpha_1$ de l'uranium et du plutonium dans ces deux éléments.

C) - Correction de fluorescence

a) Excitation raie par raie

Nous savons que la correction de fluorescence est à calculer lorsqu'une discontinuité d'absorption d'un des deux éléments se produit pour une longueur d'onde juste supérieure à un rayonnement caractéristique de l'autre élément [I7]. Ce n'est pas le cas dans le système U-Pu pour lequel on a :

Discontinuité L III du plutonium : 0,68 Å et $U_{L\alpha_1}$ = 0,91 Å

Discontinuité L III de l'uranium : 0,72 Å et $Pu_{L\alpha_1}$ = 0,87 Å

Discontinuité M V du plutonium : 3,29 Å et ($U_{M\alpha_1}$ = 3,91 Å ; $U_{M\beta}$ = 3,71 Å)

Discontinuité M V de l'uranium : 3,49 Å et ($Pu_{M\beta}$ = 3,51 Å ; $Pu_{M\alpha_1}$ = 3,69 Å)

b) Excitation par le fond continu

La correction de fluorescence excitée par le fond continu n'est à considérer que si les numéros atomiques des deux éléments sont très différents [19].

Il n'y a donc pas lieu de faire de correction de fluorescence dans le système U-Pu.

D) - Conclusion

Seules les corrections d'effet de Z et d'absorption sont à considérer. Leurs valeurs ne sont certainement pas exactes compte tenu des hypothèses simplificatrices de la théorie des corrections et des valeurs souvent mal connues des facteurs correctifs (S, R, ξ, $\frac{\mu}{\rho}$ ...). Elles nous permettent néanmoins d'accéder à la concentration vraie avec une meilleure approximation.

Sur la figure 7, nous avons porté C_0-C_θ en fonction de la concentration expérimentale C_θ pour les raies U $M\alpha_1$, U $L\alpha_1$, Pu $L\alpha_1$ et Pu $M\beta$ à 35 kV.

Les corrections sont importantes si l'on utilise la raie Pu $M\beta$ et surtout U $M\alpha_1$. Pour les raies L, elles sont de l'ordre de l'erreur expérimentale (moins de I %). Nous avons préféré employer la raie U $L\alpha_1$ car d'une part elle nous dispense d'introduire un étalon de plutonium et d'autre part nous permet de travailler avec la fenêtre du spectrographe fermée, pour les raisons évoquées plus haut.

IV - APPLICATION : SOLUBILITE DU PLUTONIUM DANS L'URANIUM α ET DE L'URANIUM DANS LA PHASE ζ DU DIAGRAMME U-Pu

I° - Résultats antérieurs

Le diagramme d'équilibre U-Pu a été étudié par BOCHVAR [20], WALDRON [21] et ELLINGER [22]. D'après les résultats russes, la solubilité du plutonium dans l'uranium α est plus forte que celle donnée par les américains et les anglais (I7 % contre I2 % à la température ordinaire). La divergence est plus importante en ce qui concerne la solubilité de l'uranium dans la phase ζ : 80 % pour les Russes, 65 % pour les Américains et 60 % pour les Anglais à la température ordinaire. A l'aide de la microsonde, il nous est possible d'effectuer une nouvelle détermination.

2° - Préparation des échantillons

Un alliage U-Pu à I7,5 % de plutonium est élaboré au four à arc à partir d'uranium électrolytique et de plutonium (analyse tableau III). Il est homogénéisé par recuit sous vide I2 heures à 900°C et subit une trempe à l'huile. Différentes pastilles de cet alliage subissent des traitements de recuit sous atmosphère d'argon, dans des tubes de pyrex scellés à la

pression atmosphérique, puis sont trempées à l'air. Les recuits sont effectués à des températures comprises entre 400 et 550°C, pendant des temps allant de I000 à 2500 heures.

3° - Examen micrographique

L'alliage U-Pu est constitué d'une matrice d'uranium α saturée en plutonium et de phase ζ saturée en uranium. Après polissage mécanique jusqu'au diamant I/4 μ, nous avons utilisé deux méthodes d'examen métallographique :

- une attaque électrolytique (ELLINGER [22]) dont les caractéristiques sont les suivantes :

Acide tétraphosphorique	7 cm^3
2 éthoxyéthanol	57 cm^3
eau	36 cm^3

20 secondes, I0 volts à la température ambiante.

Fig. 8 - 9.

- une attaque thermique qui consiste en un chauffage sous vide secondaire à 300°C, I0 minutes sous vide primaire et refroidissement lent sous vide secondaire. Il se produit une oxydation sélective qui permet de révéler une structure du type Widmanstätten. (Fig. I0).

4° - Analyse à la microsonde

Les solubilités du plutonium dans l'uranium α et de l'uranium dans la phase ζ ont été déterminées pour différentes températures par analyse ponctuelle de la matrice et des précipités. Les résultats, rassemblés dans le

tableau IV, sont portés sur le diagramme d'équilibre (fig. II). L'accord est bon avec les résultats américains et anglais. Les valeurs russes semblent être à écarter.

II - DIFFUSION DANS LE SYSTÈME URANIUM-PLUTONIUM

I - RAPPEL DES LOIS DE LA DIFFUSION [23]

1°) - Equations de Fick

Considérons un système monophasé A B dans lequel se produit la diffusion à une température donnée. Nous avons :

$$\overrightarrow{J_A} = - D \overrightarrow{\text{grad}}\, C_A$$

Cette relation vectorielle est connue sous le nom de première équation de Fick. Elle exprime que le flux $\overrightarrow{J_A}$ (nombre de particules de A traversant une surface d'aire unité pendant l'unité de temps) est proportionnel à D (coefficient de diffusion) et au gradient de concentration atomique de A. Cette équation n'est valable que pour un régime permanent ($\overrightarrow{\text{grad}}\, C_A$ = cte). Expérimentalement cette condition n'est en général pas réalisée et $\overrightarrow{\text{grad}}\, C_A$ varie au cours du temps. On doit alors utiliser la deuxième équation de Fick :

$$\text{div}\,(D \overrightarrow{\text{grad}}\, C_A) = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

Si la diffusion n'a lieu que dans une seule direction comme on s'efforce de la réaliser expérimentalement on obtient :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial C_A}{\partial x}\right)$$

2° - Solution de l'équation de Fick dans le cas du couple soudé

Le métal A est soudé suivant un plan au métal B, ou, d'une manière plus générale, un alliage AB de concentration C_1 de l'élément A est soudé à un autre alliage AB de concentration C_2 de l'élément A. Supposons $C_2 > C_1$. Deux cas sont à considérer :

a) D est indépendant de la concentration

La deuxième équation de Fick s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$ avec les conditions aux limites suivantes :

$C = C_2$ pour $x = \infty$

$C = C_1$ pour $x = -\infty$

Elles sont pratiquement réalisées si après le traitement de diffusion les parties extrêmes du couple n'ont pas été affectées par la diffusion.

La solution de l'équation de Fick est alors :

$$\frac{C - C_1}{C_2 - C_1} = \frac{1}{2}\left[1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D t}}\right]$$

avec

$$\text{erf } U = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^U e^{-v^2} \, dv$$

x : distance mesurée à partir de l'interface

D : coefficient de diffusion

t : temps de recuit

v : variable d'intégration

La fonction erf U est la fonction erreur. Elle est tabulée.

Cette solution n'est valable que si D est indépendant de la concentration. Elle ne peut s'appliquer en toute rigueur qu'à l'autodiffusion. Toutefois, si C_2 et C_1 sont voisins, D peut être considéré comme constant et cette solution demeure valable.

b) D dépend de la concentration

- Méthode de MATANO [24]

Elle permet de déterminer le coefficient de diffusion en fonction de la concentration à partir de la courbe expérimentale $C_{(x)}$. On définit un plan (interface de Matano) tel qu'un même nombre d'atomes l'ait traversé dans les deux sens : Si x est la distance mesurée à partir de ce plan, on doit avoir si les volumes atomiques des deux constituants sont identiques :

$$\int_{C_1}^{C_2} x \, dC = 0$$

L'équation de Fick se résout en utilisant la transformée de Boltzmann $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$. On obtient donc

$$-\frac{1}{2}\lambda\frac{d\ C}{d\ \lambda} = \frac{d}{d\lambda}\left(D\frac{d\ C}{d\ \lambda}\right)$$

On intègre entre C_1 et C, il vient

$$D_{(C)} = -\frac{1}{2\ t}\frac{\int_{C_1}^{C} x\,dC}{\left(\frac{dC}{dx}\right)_C}$$

La détermination de D pour chaque concentration est ramenée à des mesures d'aires et de pentes de tangentes à la courbe C (x).

- Méthode de HALL [25] -

Si l'on représente la courbe $\frac{C - C_1}{C_2 - C_1}$ en fonction de $\frac{x}{\sqrt{t}}$ en coordonnées gausso-arithmétiques, on s'aperçoit que la courbe se termine par deux segments de droite. Considérons une des parties rectilignes. Elle peut être représentée par

$$\frac{C - C_1}{C_2 - C_1} = \frac{1}{2}\left[1 + \text{erf}\ (u)\right]$$

avec $u = h\ \lambda + k$ et $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$

Hall a montré que D s'exprime par :

$$D = \frac{1}{4\ h^2} + \frac{k\sqrt{\pi}\ e^{u^2}}{4\ h^2}\ (1 + \text{erf}\ (u))$$

Les constantes h et k sont mesurées graphiquement. D peut donc

être calculé à l'aide de la formule ci-dessus dans les régions extrêmes de la courbe de diffusion (concentration minimales et maximales). Cette méthode est particulièrement intéressante car dans ces deux régions la méthode de Matano est imprécise (mesure de pentes délicate).

En conclusion, pour les concentrations moyennes, on calcule D par la méthode de Matano et, pour les concentrations extrêmes, par la méthode de Hall.

II - DIFFUSION DANS LE SYSTEME U-Pu BIPHASE

La diffusion du plutonium dans l'uranium α présente à la fois un intérêt théorique (étude de l'hétérodiffusion dans un système dont les constituants sont voisins dans la classification périodique et dont les rayons atomiques sont très proches) et une grande importance technologique.

Tous les alliages prévus comme combustibles pour les réacteurs se présentent sous la forme de ternaires U-Pu-X. Les problèmes de "compatibilité" entre combustible et gaine, qui peuvent être traités par des études de diffusion, nécessitent la connaissance des coefficients de diffusion du plutonium dans le système U-Pu-X, donc à fortiori dans le système U-Pu.

En outre, les problèmes de gainage des barreaux d'uranium posés par les réacteurs thermiques mettent en cause la diffusion du plutonium produit ; ils ne peuvent être bien traités que si l'on connaît les caractéristiques de la mobilité des atomes de plutonium dans les alliages à base d'uranium.

I° - Préparation des couples de diffusion

Des couples de diffusion ont été réalisés à partir d'uranium pur et d'un alliage U-Pu à I7,5 % en poids de plutonium.

L'uranium de départ est à gros grains (fig. I2). Il a été purifié par voie électrolytique. Son analyse, ainsi que celle du plutonium utilisé, sont données dans le tableau III.

L'alliage U-Pu est élaboré au four à arc, homogénéisé sous vide (I2 h à 900°C), trempé à l'huile, recuit sous vide 70 h à 350°C et refroidi lentement. Il est constitué d'une matrice d'uranium α saturé en plutonium et de phase ζ saturée en plutonium. Les micrographies de cet alliage ont été présentées dans le chapitre précédent (Fig. 8, 9, I0).

Le collage des pastilles polies, d'alliage U-Pu et d'uranium, est réalisé par recuit (400° - 1 h) dans une petite presse à vis [26]. La pression appliquée à froid est d'environ 50 kg/mm^2.

Les recuits de diffusion sont effectués en nacelles de pyrex scellées (sous pression atmosphérique d'argon) à des températures comprises entre 400 et 550°C et pour des temps allant de I000 à 2000 heures.

Quatre couples ont été étudiés, dont les caractéristiques de traitement sont données dans le tableau V.

2° - Examen micrographique

Après les recuits de diffusion, les couples sont sectionnés

perpendiculairement à l'interface et polis mécaniquement jusqu'au diamant $\frac{1}{4}\ \mu$. Nous avons utilisé trois méthodes d'examen micrographique :

- une attaque électrolytique (ELLINGER [21]) qui permet de révéler la structure de l'alliage U-Pu.

- une attaque thermique (oxydation sélective sous atmosphère contrôlée à chaud) qui permet de révéler l'aspect général de l'échantillon.

Les caractéristiques de ces deux premières méthodes ont été données au chapitre précédent.

- un polissage et gravage électrolytique (ROBILLARD [27]) réservés au côté uranium :

Acide acétique	600 cm^3
Anhydride chromique	50 g
Eau	60 cm^3
Polissage I5 volts	5 mn
Gravage 3-5 volts	5 mn

En fonction de la teneur en plutonium, on observe les zones suivantes : (Fig. I3)

- l'alliage U-Pu de départ (ζ saturée en U + U_α saturé en Pu)

- une zone appauvrie en précipités

- l'uranium α avec des teneurs décroissantes en plutonium à mesure que l'on s'éloigne de l'interface.

3° - Micro-analyse

Le couple de diffusion, après polissage est décontaminé (voir

chap. I), recouvert d'une fine pellicule de formvar et introduit dans le micro-analyseur. Le porte-échantillon est muni d'une vis qui permet d'orienter l'interface perpendiculairement au déplacement x de la microsonde (fig.I).

Dans la zone de diffusion monophasée, la courbe de concentration en fonction de la pénétration est établie par pointés. Dans la zone biphasée, le dosage global de l'alliage (matrice + précipités) est réalisé en déplaçant l'échantillon sous l'impact électronique parallèlement à l'interface. Un temps de balayage de 5 mn à la vitesse de 300 µ/mn permet, sur l'alliage de départ, une reproductibilité de I % sur les mesures.

Les courbes concentration-pénétration (concentration rapportée à celle de l'alliage de départ en fonction de la distance en microns), ont l'allure générale présentée sur la figure I4. Le passage de la zone monophasée à la zone biphasée s'effectue sans incident notable. Cela provient du fait que la limite zone monophasée - zone biphasée ne reste pas rigoureusement parallèle à l'interface et que la taille des précipités est plus faible dans cette région (fig. I3).

4° - Résultats expérimentaux

Les courbes de diffusion obtenues par micro-analyse X sont dépouillées à l'aide des méthodes de Hall et Matano décrites antérieurement. Bien qu'il ne soit pas évident que dans la zone de diffusion biphasée, la deuxième loi de Fick s'applique directement. Les valeurs de D en fonction de la température et de la concentration sont données dans le tableau VI. Pour des concentrations en plutonium allant de 0,35 % à I5,75 % et des

températures comprises entre 410 et 540°C, les coefficients de diffusion varient de 2.10^{-13} à 5.10^{-12} cm^2/s. Pour chaque concentration, le logarithme du coefficient de diffusion varie linéairement avec l'inverse de la température absolue (fig. 15). De l'équation de la droite obtenue, nous déterminons le facteur de fréquence et l'énergie d'activation que nous avons reportées sur le tableau VII. L'énergie d'activation relative à la diffusion du plutonium dans l'uranium α varie de 13 à 20 kcal par mole.

5° - Diffusion intergranulaire

Une diffusion intergranulaire importante a été observée à 410°C par micrographie et microanalyse X.

La figure 16 montre un exemple de diffusion intergranulaire du plutonium dans l'uranium α révélée par une double attaque Ellinger-Robillard. Sur la figure 17, il semblerait que l'on ait mis en évidence une diffusion préférentielle du plutonium dans les joints de macle de l'uranium α. Bien qu'à notre connaissance cela n'ait jamais été observé, une telle diffusion n'est pas impossible quand on sait que, dans l'uranium, certains plans de macle peuvent posséder une énergie non négligeable [28].

Par attaque thermique, nous pouvons mettre en évidence la diffusion du plutonium dans les joints de grains de l'uranium, ainsi que dans ses sous joints (fig. 18, 19).

La microanalyse X nous apporte une preuve définitive de la diffusion intergranulaire du plutonium dans l'uranium α. La figure 20 montre des enregistrements de la teneur en plutonium. Perpendiculairement à l'inter-

face, nous notons que cette teneur est notablement plus élevée dans le joint de grain (courbe supérieure) que dans la zone seulement affectée par la diffusion en volume (courbe inférieure). La figure 2I montre un enregistrement de la teneur en plutonium parallèlement à l'interface. Elle montre que la zone affectée par la diffusion intergranulaire présente une concentration en plutonium supérieure à celle qui ne l'est pas, tout en étant située à la même distance de l'interface.

6° - Analyse des résultats

Nous voudrions tout d'abord noter que l'attaque oxydante (gravage nécessaire pour révéler la diffusion intergranulaire) ne perturbe pas les résultats de l'analyse par micro-analyse X pour des tensions accélératrices de 35 kV. En effet, pour la raie U $L\alpha_1$, les nombres de coups enregistrés à partir d'uranium poli mécaniquement et d'uranium gravé sont identiques aux erreurs statistiques près.

L'énergie d'activation relative à la diffusion du plutonium dans l'uranium varie de I3 à 20 kcal par mole pour des concentrations en plutonium comprises entre 0,35 et I5,75 % en poids. Elle est donc très faible. Nous pouvons faire les remarques suivantes :

- L'uranium présente une polygonisation importante, ce qui peut expliquer en partie cette faible énergie d'activation.

- Dans l'état actuel de nos connaissances relatives à la diffusion à l'état solide, il ne nous est pas possible de prévoir "à priori" les caractéristiques de diffusion chimique de deux éléments aussi particuliers

que l'uranium et le plutonium.

Sur le même graphique (fig. 22), nous avons représenté nos résultats et ceux de ADDA [29] relatifs à l'autodiffusion de l'uranium α. Toutes les droites semblent converger en un même point à T = II60°K $\pm$ 30°K. C'est un fait expérimental et nous manquons de données afin d'interpréter cette coïncidence. Nous savons que cette température est sensiblement la température de fusion de l'uranium (I239°K) déterminée à partir de considérations thermodynamiques [30]. Au voisinage du point de fusion de l'uranium α, les coefficients de diffusion chimique dans le système U-Pu semblent donc indépendants de la concentration et sensiblement égaux au coefficient d'autodiffusion de l'uranium α. Remarquons ici que des mesures récentes de JOUSSET [31] sur l'énergie de formation des lacunes dans l'uranium α donnent Ef = 0,5 $\pm$ 0,I5 eV. En négligeant le terme d'entropie, la concentration en lacunes dans un métal est donnée par :

$$c = \exp\left(-\frac{Ef}{kT}\right) \simeq I0^{-2} \quad \text{à} \quad I239°K$$

Cette concentration est très importante et pourrait expliquer le fait qu'à cette température la diffusion serait indépendante de la concentration.

Le seul cas analogue rencontré dans la bibliographie est celui de la diffusion dans le système antimoine-argent :

$$D^{*}_{Ag} = 0,40 \quad \exp\left(-\frac{44.I00}{RT}\right) \quad [32]$$

$$D_{Ag - Sb} = 5,3.10^{-5} \exp\left(-\frac{21.700}{RT}\right) \quad [33]$$

Les droites Log D^{*}_{Ag} et Log D_{Ag-Sb} en fonction de $\frac{1}{T}$ se coupent à la température de fusion de l'argent.

Les remarques suivantes doivent être faites : les énergies d'activation pour l'autodiffusion de l'uranium α et de l'argent sont voisines (40 et 44,1 kcal/mole). De même, les énergies d'activation pour la diffusion dans les systèmes U-Pu et Ag-Sb sont assez proches (12 à 20 et 21,7 kcal par mole respectivement). En outre, antimoine (quadratique) et argent (cubique) ont même rayon de Goldschmidt (1,452 et 1,445 Å) mais des rayons de Friedel différents (1,93 et 1,59 Å) (rayon de la sphère dont le volume est celui de la maille divisé par le nombre d'atomes par maille). Des mesures de paramètres cristallins effectuées sur des solutions solides de plutonium dans l'uranium α [34] ont montré que le plutonium se comporte comme si ses atomes avaient le volume atomique qu'ils possèdent dans la phase β soit un rayon de Friedel de 1,71 Å. Il est le même que celui de l'uranium α. Les valeurs des paramètres données correspondent à la température ordinaire.

Enfin, les températures de fusion sont les suivantes :

U α	Ag	Sb	Pu β	
1239°K (calculé)	1234°K	900°K	748°K (calculé)	[35]

Il n'est donc pas étonnant que deux systèmes dont les dimensions atomiques et points de fusion des constituants sont semblables présentent des caractéristiques de diffusion comparables.

Afin de confirmer la convergence des droites Log D = f $(\frac{1}{T})$ au point de fusion de l'uranium α, nous avons repris des expériences de diffusion à plus haute température, en phase homogène.

III - DIFFUSION DANS LE SYSTEME U-Pu EN PHASE HOMOGENE

Pour n'être plus limité à 565°C par le palier eutectoïde, nous avons décidé d'effectuer des expériences de diffusion à partir de couples U-Pu à I % de plutonium et d'uranium pur. L'examen des couples de diffusion n'a pas été fait par micro-analyse X mais par comptage α : après le traitement de diffusion, des abrasions successives sont effectuées parallèlement à l'interface. L'activité α de la surface abrasée est proportionnelle à sa teneur en plutonium et la solution de la 2ème équation de Fick est la suivante :

$$C = \frac{C_o}{2}\left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

avec C_o = I % et D étant supposé constant.

La principale difficulté est d'effectuer les sectionnements rigoureusement parallèles à l'interface. Habituellement, cette opération se fait sur un tour de précision spécialement adapté à cet effet (mandrin à rotule, lunette de visée). Malheureusement, nous ne possédons pas un tel tour en boîte à gants qui serait de toute façon de réalisation difficile. Aussi avons-nous dû mettre au point une méthode qui nous permette d'effectuer à l'aide d'une rectifieuse des abrasions aussi parallèlement que possible à l'interface.

I° - Préparation des couples de diffusion

Des couples de diffusion ont été réalisés à partir d'uranium électrolytique et d'un alliage U-Pu à I % de plutonium, élaboré au four à arc.

Des pastilles (Ø 6 mm, hauteur 3 mm) montées sur un disque de polissage à faces parallèles rectifiées (fig. 23), sont polies mécaniquement des deux côtés. On obtient ainsi aisément des pastilles dont les deux faces sont parallèles.

Le collage des pastilles polies d'alliage et d'uranium est réalisé par recuit (400°C - 1 heure) dans une petite presse à vis (fig. 24) : une bague de centrage permet d'effectuer le pressage des deux pastilles de façon coaxiale. La bague est retirée par sciage avant le recuit de collage. La pression appliquée à froid est d'environ 30 kg/mm^2. Il est important de ne pas trop déformer plastiquement les pastilles lors de cette compression pour ne pas voiler l'interface. Le pourcentage de réussite des collages est faible (20 % environ).

Les recuits de diffusion sont effectués en nacelles de silice scellées (sous pression atmosphérique d'argon) à 600 et 640°C pendant I495 et 249I heures. Après diffusion, les couples sont enrobés dans une bague d'acier doux à l'aide d'un dispositif approprié (fig. 25). L'interface de collage se trouve ainsi parallèle à la face rectifiée de la bague.

2° - Abrasion

Des couches successives sont abrasées à l'aide d'une recti-

fieuse à plateau magnétique (fig. 26). L'épaisseur de la couche abrasée est mesurée avec un comparateur pneumatique Solex : on évalue avec une précision d'un demi-micron la différence de niveau entre le point A et les points B et C. L'abrasion suivante se fait perpendiculairement à la précédente. La mesure de la nouvelle couche abrasée se fait comme précédemment. Les passes sont de l'ordre de 2 à 3 fois le parcours moyen des particules alpha du plutonium dans l'uranium (soit 2 à 3 fois IO μ) [36].

La rectifieuse et le comparateur sont en boîtes à gants.

3° - Décontamination

Après chaque abrasion, l'échantillon est soigneusement décontaminé. La méthode a été décrite antérieurement (chapitre I). Toutefois, dans ce cas, nous n'utiliserons pas le formvar qui absorberait le rayonnement α.

4° - Comptage alpha

L'échantillon et sa bague d'acier doux ainsi décontaminés sont introduits dans un porte-échantillon (fig. 27). Les activités α des deux faces libres du couple de diffusion sont mesurées à l'aide d'un compteur à scintillations, dans les mêmes conditions de géométrie. Entre l'échantillon et le scintillateur de blende, nous avons interposé un diaphragme afin d'éliminer les effets dûs à la diffusion superficielle. L'ensemble scintillateur-photomultiplicateur et le porte-échantillon sont enfermés dans une chambre étanche à la lumière.

Après chaque abrasion, la concentration superficielle en

plutonium s'obtient par la formule :

$$\frac{C}{C_o} = \frac{I - I_1}{I_o - I_1}$$

C : concentration en plutonium de la surface abrasée

C_o : concentration en plutonium dans l'alliage de départ (I %)

I : activité α de la surface abrasée

I_o : activité superficielle α de l'alliage de départ

I_1 : activité superficielle α d'un échantillon d'uranium placé dans les mêmes conditions.

I_1 est négligeable devant I_o $(\frac{I_o}{I_1} \simeq 2000)$

Grâce aux mesures d'activité α et d'épaisseurs abrasées, nous pouvons tracer la courbe concentration-pénétration.

5° - Micrographies et autoradiographies

a) Méthode expérimentale

Après certaines abrasions, nous avons poli électrolytiquement l'échantillon à l'aide d'un dispositif spécial (fig. 28). De cette façon, la bague d'acier doux n'est pas en contact avec le bain de polissage acéto-chromique. Cette précaution est indispensable pour obtenir de bonnes micrographies. De plus, le bain doit être fréquemment renouvelé en cours d'opération afin d'éviter son échauffement.

Après polissage, l'échantillon est décontaminé ; des autoradiographies sont effectuées à l'aide de plaques nucléaires Ilford K 2 (gélatine

d'épaisseur IO μ). Entre l'échantillon et la plaque, nous avons interposé une feuille d'or de 5 μ d'épaisseur, dont le but est d'absorber les particules α émises obliquement par rapport à la surface.

b) Résultats

Bien que les recuits aient eu lieu en haut de la phase α de l'uranium (600 et 640°C), la diffusion intergranulaire du plutonium dans l'uranium a été mise en évidence (fig. 29 à 34).

Nous pouvons faire quelques remarques :

- entre deux grains faiblement désorientés, la diffusion intergranulaire n'est pas visible. (fig. 33, 34). La diffusion n'est pas préférentielle dans les joints de faible énergie.

- l'uranium α de l'échantillon recuit à 640°C est à gros grains.

La recristallisation importante est due à l'écrouissage provoqué lors du collage des couples par compression [37] [38].

La figure 35 montre les étapes successives de la disparition d'un cristal A au profit de ses voisins B, C, D. Le plutonium diffuse préférentiellement dans les joints de l'uranium à partir de l'interface de collage. Comme il est soluble dans l'uranium, il n'est pas ou peu drainé par les joints de l'uranium lorsque ceux-ci se déplacent. Le noircissement non uniforme de l'autoradiographie s'explique par le fait que les joints se déplacent d'une façon discontinue et occupent entre chaque déplacement une position fixe pendant un temps T. Ce temps d'arrêt permet au plutonium de diffuser dans ces

joints. Le temps T est donc grand devant le temps t nécessaire aux joints pour aller d'une position à une autre.

Cette migration discontinue est certainement due à un mécanisme de relaxation. Le joint, lors de son déplacement draine des impuretés peu ou pas solubles qui s'associent à ses imperfections. Lorsque ces associations sont trop nombreuses, elles stoppent le déplacement du joint. Il s'ensuit une période de réorganisation. Le joint de grain reprendra sa migration lorsque sa force d'ancrage (interactions impuretés défauts) redeviendra inférieure à sa force motrice thermodynamique (différences de perfection, d'orientation et de dimensions entre cristaux voisins) et mécanique (tension des points triples, courbure des joints de grains).

MARIN [39], en étudiant l'autodiffusion de l'uranium dans UC, a pu montrer par autoradiographie la migration discontinue des joints de grains de UC. Des observations analogues ont été faites par WYON [40] au cours du fluage de l'aluminium préalablement attaqué par des figures de corrosion. Lorsque ces dernières sont balayées par un joint qui se déplace au cours du traitement thermique, elles subissent un cisaillement discontinu marquant les positions successives de ce joint. Ce phénomène a été mis en évidence par attaque thermique continue au cours de recuits d'échantillons d'aluminium [41], de cobalt [42], d'acier et de titane polycristallin [43]. Mais, dans notre cas, nous repérons les différentes positions des joints dans la masse de l'échantillon, et non à sa surface, où la nature de l'atmosphère de traitement et les phénomènes de tension superficielle peuvent jouer un rôle important dans la migration de ces joints.

- A mesure que l'on se rapproche de l'interface de collage, la diffusion en volume se superpose à la diffusion intergranulaire (Fig. 38, 39, 40) et devient prédominante.

6° - Coefficients de diffusion

Les courbes concentration-pénétration obtenues par comptage sont représentées sur la figure 4I. En coordonnées gausso-arithmétiques, les points sont alignés sur des droites tracées par la méthode des moindres carrés (fig. 42). Les pentes des droites ainsi obtenues sont reliées aux coefficients de diffusion par les relations :

$$\text{à } 600°C \quad tg\alpha_1 = 2{,}89.10^{5} = \frac{1}{2\sqrt{D_1}} \quad \text{d'où} \quad D_1 = 3.10^{-12} \ cm^2/s$$

$$\text{à } 640°C \quad tg\alpha_2 = 2{,}50.10^{5} = \frac{1}{2\sqrt{D_2}} \quad \text{d'où} \quad D_2 = 4.10^{-12} \ cm^2/s$$

On obtient ainsi des coefficients de diffusion apparents. En particulier, il ne nous a pas été possible de déterminer la contribution de la diffusion intergranulaire, des mesures faites en fonction de la grosseur des grains de l'uranium étant nécessaires [44] [45]. Nous pensons qu'elle est relativement peu importante car les taux de comptages effectués dans la région où la diffusion intergranulaire est prépondérante, sont faibles (I % de l'activité maximum à 220 μ de l'interface pour le couple à 640°C) et la grosseur du grain est importante. De plus, comme nous l'avons vu, la diffusion intergranulaire est de moins en moins importante à mesure que l'on se rapproche de l'interface. (fig. 38, 39, 40).

7° - Conclusion

Les coefficients de diffusion dans le système U-UPu à I %, obtenus par comptage α, sont de 3 et 4.10^{-12} cm^2/s à 600 et 640°C. Ces deux valeurs sont sensiblement inférieures à celles que l'on pouvait attendre de l'extrapolation des résultats obtenus par la microanalyse (de l'ordre de 10^{-11} cm^2/s) (fig. 22). Dans les expériences de comptage α, nous pouvons envisager plusieurs causes d'imprécisions : absence de repérage de l'interface de collage, sa déformation lors de la compression, l'absence de correction due à l'absorption des rayons α du plutonium dans l'uranium. Ces erreurs ont d'autant plus d'importance que la largeur de la zone de diffusion est faible. Nos deux dernières expériences n'apportent pas de confirmation quant à la convergence des droites Log D = f $(\frac{1}{T})$ au point de fusion de l'uranium .

L'étude de la diffusion du plutonium par comptage α s'avère particulièrement laborieuse. L'obtention d'un point expérimental sur la courbe concentration pénétration nécessite de nombreuses opérations (abrasion, mesure d'épaisseur, décontamination et comptage α). Elle ne devra être utilisée que dans des circonstances exceptionnelles.

Au cours de ce chapitre, nous avons pu examiner deux méthodes expérimentales pour l'étude de la diffusion dont l'un des constituants est du plutonium, à savoir : microsonde électronique et comptage α. Dans le chapitre suivant, nous allons en voir une troisième : le comptage γ que nous allons appliquer à l'étude de l'autodiffusion du plutonium en phase ε .

III - AUTODIFFUSION DU PLUTONIUM EN PHASE EPSILON

La diffusion dans les métaux cubiques centrés est une question à l'ordre du jour. Un récent colloque (Gatlinburg, 1964), suivi d'un livre [46] lui a été consacré. L'intérêt qu'on lui porte repose sur deux raisons :

- bon nombre de métaux "réfractaires" (V, Nb, Mo, Ta, W ...) sont cubiques centrés et il importe pour l'ingénieur de savoir à quelle vitesse s'effectue la diffusion à haute température dans ces métaux.

- par ailleurs, un bon nombre d'expériences semblent montrer que la diffusion dans certains métaux cubiques centrés obéit à des lois inattendues. Les énergies d'activation mesurées sont souvent curieusement faibles (Hafnium β , uranium β). Pour certains métaux (zirconium β , titane β), les courbes $\log D^*$ (D^* : coefficient d'autodiffusion) en fonction de $\frac{1}{T}$ (T : température obsolue) ne sont pas linéaires. Les facteurs de fréquence D_o, qui sont de l'ordre de I $cm^2\ s^{-1}$ dans les métaux cubiques à faces centrées, varient de 1 à 10^{-6} $cm^2\ s^{-1}$. Diverses théories ont été proposées pour expliquer ces anomalies ; aucune n'est actuellement satisfaisante.

Nous avons voulu apporter un résultat expérimental nouveau en étudiant l'autodiffusion du plutonium ε . Cette phase allotropique, stable depuis 475°C jusqu'au point de fusion (640°C) est en effet cubique centrée. Malheureusement, on ignore tout des caractéristiques des défauts ponctuels dans cette phase, ce qui limite la portée des hypothèses que l'on peut émettre sur le ou les mécanismes d'autodiffusion dans le plutonium ε .

II - METHODE EXPERIMENTALE

I° - Principe

Nous avons utilisé la méthode des couples soudés. Les deux pastilles du couple ont initialement des teneurs différentes en isotope 240 (émetteur X). Après diffusion, les courbes concentration-pénétration sont établies par la méthode de Gruzin généralisée.

2° - Spectrographie γ

Le métal utilisé dans notre étude est du plutonium, soit pauvre en ^{240}Pu (teneur isotopique $\simeq$ I %), soit riche en ^{240}Pu (8 %). Ce dernier contient en outre du plutonium 241 ($\simeq$ I %) et 300 parties par million d'américium produit par la réaction $^{241}Pu \longrightarrow {}^{241}Am + \beta^-$ (tableau VIII). Les spectres d'émission de ces deux plutoniums placés dans des sachets de vinyle étanches ont été étudiés par spectrographie γ . Le détecteur est un cristal mince d'iodure de sodium dopé au thallium. La figure 43 montre que l'activité du plutonium riche en 240 est environ deux fois celle du plutonium pauvre en 240 dans la bande d'énergie de I7 keV (raies de conversion L de l'uranium).

La présence d'américium dans le plutonium riche en 240 est visible par les pics à 27 et 60 keV. La figure 44 représente le spectre d'un échantillon massif d'américium, obtenu dans les mêmes conditions d'absorption que pour le plutonium. Seuls les pics de 27 et 60 keV apparaissent, la raie de conversion L du neptunium aux environs de I7 keV n'est pas visible [47]. Cela correspond à une auto-absorption de cette raie dans nos conditions expérimentales. En effet, si l'on étudie le spectre de l'américium à partir d'un dépôt mince, la raie de conversion L du neptunium est détectée. Elle disparaît si l'on interpose entre la source mince et le compteur un absorbant (feuille d'or de I5 μ par exemple) (Fig. 45).

Il est à noter que le spectre de conversion L de l'uranium (I7 keV) est en fait composée de 3 raies : U $L\alpha_1$ (13,6 keV), U $L\beta_1$ (17,3 keV) et U $L\gamma_1$ (20,2 keV) qui ne peuvent être résolues avec un compteur à scintillations car leurs énergies sont trop rapprochées. Il est possible de les séparer en employant un compteur proportionnel [48] (Fig. 46), rempli d'argon (I %), de méthane (20 %) et de xénon (79 %) sous une pression de 0,1 atmosphère. Pour l'examen des couples de diffusion, nous avons préféré l'emploi du compteur à scintillationsdont le rendement est supérieur.

3° - Préparation et examen des couples de diffusion

Des couples de diffusion ont été réalisés à partir de plutoniums pauvre et riche en ^{240}Pu. La technique utilisée est identique à celle décrite à l'occasion de la préparation des couples de diffusion U-Pu en phase homogène : des pastilles ($\varnothing$ = 5 mm, h = 3 mm) à faces parallèles sont soudées par recuit en phase δ (420°C) dans une petite presse à vis (pression 20kg/mm^2

à froid). Les couples subissent ensuite le traitement de diffusion par recuit en phase ε en nacelles de pyrex scellées, sous pression atmosphérique d'argon. Les températures et temps de recuit sont portés dans le tableau IX. Après contrôle de l'aspect de l'interface de collage par micrographie (Fig. 47), les couples sont enrobés dans une bague d'acier doux. L'ensemble couple de diffusion - bague subit des abrasions successives à l'aide d'une rectifieuse à plateau magnétique. L'épaisseur de la couche abrasée est mesurée à l'aide d'un comparateur pneumatique Solex lorsqu'elle est inférieure à 0,1 mm (précision 0,5 μ) ou au micromètre mécanique (précision 3 μ pour des passes de l'ordre de 0,2 mm).

Après chaque abrasion, nous déterminons le spectre d'émission de la face rectifiée. La surface émissive est délimitée au moyen d'un diaphragme de 3 mm de diamètre (Fig. 48). Nous notons plus particulièrement l'activité X dans la bande de 17 keV. La teneur relative en ^{240}Pu est déterminée par la méthode de Gruzin [49].

4° - Méthode de Gruzin

Considérons un échantillon semi-infini contenant un indicateur radioactif (émetteur γ) de concentration $C_{(x)}$ fonction de x. Abrasons l'échantillon jusqu'à l'abscisse x_n et mesurons l'intensité I_n du rayonnement du radioélément contenu dans le reste de l'échantillon. Nous pouvons écrire :

$$I_n = k \int_{x_n}^{\infty} C_{(x)} \exp \left[- \mu \, (x - x_n) \right] \, dx$$

car le rayonnement γ est absorbé exponentiellement dans l'échantillon avec

le coefficient d'absorption linéaire μ .

Dérivons par rapport à x_n :

$$\frac{d\,I_n}{d\,x_n} = k\left\{ - C\,(x_n) + \mu \int_{x_n}^{\infty} C_{(x)} \exp\left[-\mu\,(x - x_n)\right] dx \right\}$$

$$\mu\, I_n - \frac{d\,I_n}{d\,x_n} = k \quad C\,(x_n)$$

Gruzin avait démontré cette formule dans le cas du dépôt mince. Seibel [44] montre qu'elle est plus générale, et valable dans le cas du couple soudé.

Dans notre cas, I_n varie de I_1 (activité du plutonium pauvre en 240 dans la bande de I7 keV) à I_o (activité du plutonium riche en 240 dans la bande de I7 kev). Loin de l'interface, la concentration C_{xn} tend soit vers C_o (concentration en ^{240}Pu du plutonium riche en 240), soit vers C_1 (concentration en ^{240}Pu du plutonium pauvre en 240). Dans les deux cas $\frac{d\,I_n}{dx}$ tend vers 0.

On peut donc écrire :

$$\mu\,(\,I_n - I_1\,) - \frac{d\,I_n}{d\,x} = k\,(C_{xn} - C_1)$$

$$\mu\,(\,I_o - I_1\,) = k\,(C_o - C_1)$$

En divisant ces deux équations membre à membre, il vient :

$$\frac{I_n - I_1}{I_o - I_1} - \frac{\frac{d\,I_n}{d\,x}}{\mu\,(I_o - I_1)} = \frac{C_{xn} - C_1}{C_o - C_1}$$

Le rayonnement X analysé est de faible énergie (I3,6 et I7,3 keV principalement) et fortement absorbé ($\mu_{13,6\ keV} = 2000\ cm^{-1}$ et $\mu_{17,3\ keV} = 1000\ cm^{-1}$). Dans nos expériences, les comptages sont effectués pendant 1 minute et $I_o \simeq 40.000$ c/mn et $I_1 \simeq 20.000$ c/mn.

Considérons l'exemple de la courbe de diffusion obtenue sur le couple 500°C - 10 heures (fig. 49). Pour $\frac{In - I_1}{Io - I_1} = 0,5 - 0,1$ et 0,01, $\frac{d\,In}{d\,x} = 10^5 - 4.10^4$ et 8.10^3 c/cm, et $\frac{\frac{d\,In}{d\,x}}{\mu\,(Io - I_1)}$ prend les valeurs successives 5.10^{-3}, 2.10^{-3}, et 4.10^{-4}. Nous voyons que nous pouvons négliger le terme $\frac{\frac{d\,In}{d\,x}}{\mu(Io - I_1)}$ devant $\frac{In - I_1}{Io - I_1}$ en faisant une approximation de I % pour les concentrations moyennes et de 5% sur les concentrations extrêmes. Ceci est pleinement justifié, car, comme nous le verrons, nous commettons dans les régions extrêmes des erreurs importantes dues au comptage. Il est donc normal de prendre :

$$\frac{I - I_1}{I_o - I_1} = \frac{C - C_1}{C_o - C_1}$$

$C = C_{xn}$: concentration en ^{240}Pu de la surface abrasée

$I = I_n$: activité de cette surface dans la bande d'énergie de I7 keV.

III - ANALYSE DES RESULTATS

I° - Formules

Dans le cas du couple soudé, la solution de l'équation de

Fick s'écrit :

$$\frac{C - C_1}{C_o - C_1} = \frac{1}{2}\left[1 + \operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right] \qquad (1)$$

avec $$\operatorname{erf} U = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_o^U e^{-v^2}\, dv$$

x : distance de pénétration à partir de l'interface

D : coefficient d'autodiffusion

t : temps de recuit

v : variable d'intégration

Les courbes de diffusion ont été représentées en coordonnées gausso-arithmétiques. Nous avons obtenu un faisceau de droites (Fig. 50), ce qui justifie l'emploi de la formule (1).

Si a est la pente de la droite correspondant à une température de recuit, le coefficient de diffusion à cette température est obtenu par la relation :

$$D = \frac{1}{4\,a^2} \qquad (2)$$

2° - Corrections

a) Correction de montée en température

Le traitement de diffusion à 612° est bref (t = 40 mn). Bien que l'échantillon soit introduit dans un four déjà chaud, nous observons un temps de montée en température (fig. 51) qui est relativement long, d'où

la nécessité d'une correction de temps qui nous fera aboutir à un temps corrigé tc.

La courbe de montée en température peut être assimilée à une succession de paliers à des températures déterminées (Ti) pendant des temps brefs (d τ). A chaque température Ti correspond un coefficient de diffusion Di.

Considérons un de ces paliers. Pour la diffusion, il est équivalent à un recuit à 612°C pendant un temps dt tel que :

$$Di \quad d\tau = D_{612} \cdot dt$$

Avec D_{612} : coefficient de diffusion à 612°C. Le temps corrigé t_c est égal à la somme des contributions de chacun des paliers (Di - d τ).

$$t_c = \frac{1}{D_{612}} \int_0^t D_i \, d\tau$$

Les coefficients de diffusion Di peuvent être connus en première approximation par la droite Log D = f $(\frac{1}{T})$, de pente $-\frac{Q}{R}$ déterminée d'après les traitements précédents à 500, 538 et 572°C. D'où :

$$t_c = \frac{\int_0^t \exp\left[-\frac{Q}{R\,T\,(t)}\right] d\tau}{\exp\left[-\frac{Q}{R\,(612 + 273)}\right]}$$

$T_{(t)}$ est donnée par la courbe de montée en température.

Sur le graphique de la figure 51 nous représentons la courbe $\exp - \frac{Q}{R\,T(t)}$ en fonction du temps. Un calcul d'aire nous donne aisément le temps corrigé t_c = 37 mn 30 s. Connaissant la courbe concentration-pénétration du recuit à 612°C et son temps corrigé t_c, nous pouvons obtenir le coefficient de diffusion expérimental à cette température en employant

$$\frac{C - C_1}{C_o - C_1} = \frac{1}{2}\left[1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D\,t_c}}\right]$$

ce qui nous donne $D = 5.10^{-7}\ cm^2.s^{-1}$.

Nous pouvons alors reprendre les calculs précédents en considérant sur le graphique $\log D = f\left(\frac{1}{T}\right)$ une nouvelle droite des moindres carrés relative aux coefficients de diffusion à 500, 538, 572 et 612°C (fig. 52).

Cette deuxième approximation nous conduit à adopter un temps corrigé t_c = 2246 secondes $\simeq$ 37 mn 30 s. Ce temps peut être considéré comme bon car il est identique au précédent.

Le coefficient de diffusion trouvé expérimentalement est donc $5.10^{-7}\ cm^2/s$ à 612°C.

Remarques

- Nous n'avons pas effectué de correction de temps pour les traitements de plus basses températures car leurs durées de recuit sont plus importantes (de 1 à 10 heures) et le temps de montée en température

devient relativement peu important.

- Comme nous le verrons, les coefficients de diffusion en phase δ sont environ 10^3 fois plus faibles qu'en phase ε . Aussi avons-nous admis dans nos calculs qu'ils étaient nuls en dessous de 475°C, température d'équilibre $\delta' \rightarrow \varepsilon$. Nous notons aussi que le temps de collage est sans influence sur la diffusion en phase ε .

- Si nous n'avions pas effectué de correction pour le couple à 612°C, en prenant un temps de recuit de 40 mn, nous aurions trouvé un coefficient de diffusion à cette température de $4,6.10^{-7}$ cm^2 s^{-1}.

b) correction de dilatation

Les mesures de distances de pénétration ont été effectuées à la température ordinaire. Pour le calcul des coefficients de diffusion, il est nécessaire de ramener ces dimensions à celles de l'échantillon aux températures de traitement en phase ε . Le rapport des dimensions de Pu ε à celle de Pu α est égal à l'inverse des racines cubiques des densités de ces deux phases.

$$e = \frac{1 \text{ Pu } \varepsilon}{1 \text{ Pu } \alpha} = \sqrt[3]{\frac{19,82}{16,4}} = 1,065$$

Nous négligeons la dilatation en phase ε .

Pour le calcul des coefficients de diffusion, le rapport intervient par son carré (voir formule (2))

$$D \text{ (corrigé de la dilatation)} = D \text{ (non corrigé)} \cdot \rho^2$$

avec $\rho^2 = 1{,}134$. Il en résulte une correction de l'ordre de 10 %, due principalement ici au changement de volume exceptionnellement fort accompagnant la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ du plutonium.

3° - Energie d'activation et facteur de fréquence

La figure 53 représente la variation du logarithme du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température absolue. De la droite obtenue, nous déduisons l'énergie d'activation Q et le facteur de fréquence D_o.

$$Q = 18.500 \text{ cal/atm.g}$$

$$D_o = 2.10^{-2} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

Cette faible valeur de l'énergie d'activation ne peut, nous semble-t-il, être imputée ni à la diffusion intergranulaire, car nos traitements ont lieu près du point de fusion du plutonium (640°C), ni à la diffusion superficielle car les comptages sont effectués au voisinage de l'axe du couple de diffusion grâce au diaphragme. Il ne nous a cependant pas été possible de le prouver par autoradiographie (sur film Kodalith ou sur plaque Ilford K2) : les deux plutoniums ont des activités trop voisines pour obtenir un bon contraste sur l'autoradiographie.

4°) - Erreurs expérimentales

Lorsque l'on effectue des mesures de coefficients de diffusion,

les erreurs sont principalement des erreurs de distance, de géométrie et de comptage.

a) Erreurs de distance

Elles sont faibles par le fait que, d'une part, les zones de diffusions sont grandes (3 à 4,5 mm) et nous autorisent à effectuer des passes importantes (un à deux dixièmes de millimètre) et que d'autre part, l'emploi d'appareils de précision tel que le comparateur pneumatique nous donne une erreur absolue de 0,2 μ . L'erreur relative sur les distances est donc de 0,2 %, ce qui entraîne une erreur relative sur les coefficients de diffusion de 0,4 % que nous pouvons négliger.

b) Erreur de géométrie

Elle peut provenir du fait que les abrasions ne se font pas parallèlement à l'interface de collage. En effet, notre processus d'abrasion ne nous permet pas de contrôler le parallélisme entre l'interface et la surface abrasée, mais nous assure au moins le parallélisme des surfaces abrasées entre elles, et minimise le faux parallélisme éventuel entre l'interface et les surfaces abrasées.

Considérons un couple de diffusion. Le plan d'abrasion fait un angle α avec l'interface (fig. 54). Le diaphragme délimite une surface dont les concentrations extrêmes en A et B sont Ca et Cb que l'on peut lire sur la courbe de diffusion réelle. Si l'on fait l'approximation que Ca Cb est un segment de droite, la concentration moyenne que nous allons mesurer est Cp. Mais nous allons commettre une erreur en plaçant, sur le diagramme

concentration-pénétration, la concentration Cp à la distance mesurée OP, alors qu'elle est en réalisé à la distance PH de l'interface. Nous avons :

$$\frac{OP}{PH} = \frac{1}{\cos \alpha}$$

C'est une erreur par excès : nous augmentons ainsi la zone de diffusion. Le coefficient de diffusion réel est donc :

$$D_{réel} = D_{mesuré} \cdot \cos^2 \alpha$$

Si $\alpha = 6°$, $\cos^2 \alpha = 0,99$, soit une erreur par excès de 1 % sur le coefficient de diffusion.

c) Erreurs de comptage

Nous admettons que les erreurs de comptage sont des erreurs statistiques. Soit I un nombre d'impulsions mesuré. Considérons un écart probable r tel que la probabilité que le résultat exact soit compris entre I-r et I+r, soit égale à $\frac{1}{2}$. On démontre que

$$r = \Delta I = 0,675 \sqrt{I}$$

et en particulier :

$$\Delta I_o = 0,675 \sqrt{I_o} \simeq 135$$

$$\Delta I_1 = 0,675 \sqrt{I_1} \simeq 95$$

Le rapport $\frac{I - I_1}{I_o - I_1}$ peut donc être compris entre deux

valeurs :

$$\left(\frac{I - I_1}{I_o - I_1}\right)_{max} = \frac{I + \Delta I - (I_1 - \Delta I_1)}{I_o - \Delta I_o - (I_1 - \Delta I_1)}$$

$$\left(\frac{I - I_1}{I_o - I_1}\right)_{min} = \frac{I - \Delta I - (I_1 + \Delta I_1)}{I_o + \Delta I_o - (I_1 + \Delta I_1)}$$

Sur la figure 55, nous avons représenté la courbe de diffusion en coordonnées gausso-arithmétiques, relative au traitement 500°C - 10h. Pour chaque point expérimental, nous avons calculé les valeurs extrêmes de $\frac{I - I_1}{Io - I_1}$, donc de $\frac{C - C_1}{Co - C_1}$ et porté les barres d'erreur sur le graphique. Nous pouvons alors calculer un coefficient de diffusion maximum en considérant les points supérieurs du troisième quadrant tels que A et inférieurs du premier quadrant tels que B. De la même manière, le coefficient de diffusion minimum est calculé par la méthode des moindres carrés en considérant les points tels que C et D.

Nous trouvons :

$$D\ max = 1{,}43 \cdot 10^{-7}\ cm^2/s$$

$$D\ min = 1{,}04 \cdot 10^{-7}\ cm^2/s$$

Pour les autres traitements nous obtenons :

$$D_{538} = 2{,}6 \pm 0{,}4 \cdot 10^{-7}\ cm^2/s$$

$$D_{574} = 3{,}7 \pm 0{,}5 \cdot 10^{-7}\ cm^2/s$$

$$D_{574} = 5{,}7 \pm 0{,}7 \cdot 10^{-7}\ cm^2/s$$

Les erreurs dues au comptage sont donc prépondérantes. Nous pouvons observer que nous sommes dans des conditions assez défavorables : on admet généralement que, pour obtenir une "bonne" zone de diffusion, il faut que l'activité du traceur varie de 1 à 10^3 d'un bout à l'autre de l'échantillon. Or, dans notre cas, l'activité du traceur ne varie que de 1 à 2.

Sur le diagramme d'Arrhénius (fig. 53), nous avons porté les barres d'erreurs pour chaque coefficient de diffusion. Pour avoir une idée de l'erreur commise sur l'énergie d'activation, nous avons considéré les deux droites de pentes extrêmes passant entre les valeurs maxima et minima de chaque coefficient de diffusion. Nous obtenons :

$$Q = 18.500 \begin{matrix} + \ 2000 \\ - \ 3000 \end{matrix} \text{ cal/atm.g}$$

L'incertitude sur l'énergie d'activation est rendue importante par le fait que l'intervalle de température où se font les mesures est faible (500 - 610°C).

L'erreur sur le facteur de fréquence Do est encore plus grande : une faible variation de la pente de la droite d'Arrhénius induit une forte variation sur Do car nous sommes dans un domaine de basses températures :

$$3.10^{-3} < Do < 9.10^{-2}$$

5°) <u>L'autodiffusion du plutonium</u>

Sur la figure 56, nous avons porté les résultats relatifs à

l'autodiffusion du plutonium en phase γ et δ dûs à TATE [50] [51] et les nôtres relatifs à l'autodiffusion en phase ε .

Nous voulons formuler trois sortes de remarques :

- le coefficient de diffusion décroît lors du changement de phase $\gamma \longrightarrow \delta$. On rencontre un phénomène comparable dans le cas du fer où il est plus marqué : le coefficient de diffusion est divisé par 100 lors du changement $\alpha \longrightarrow \gamma$.

- l'énergie d'autodiffusion en phase ε est inférieure à celle de la phase δ ($Q\varepsilon$ = 18.500 cal/atm.g , $Q\delta$ = 23.800 cal/atm.g). C'est aussi le cas du fer ($Q\delta$ = 55.800 cal/atm.g , $Q\gamma$ = 68.000 cal/atm.g) et de l'uranium ($Q\gamma$ = 27.500 cal/atm.g , $Q\beta$ = 42.000 cal/atm.g), où l'énergie d'autodiffusion de la phase de hautes températures est inférieure à celle de la phase de plus basses températures.

- au passage $\delta \longrightarrow \varepsilon$, le coefficient de diffusion est multiplié par 100. Il en est de même pour le fer au passage $\gamma \longrightarrow \delta$ et pour l'uranium au passage $\beta \longrightarrow \gamma$:

$$\left(\frac{D_{Fe\,\delta}}{D_{Fe\,\gamma}}\right)_{T\,\gamma\to\delta} \simeq \left(\frac{D_{U\,\gamma}}{D_{U\,\beta}}\right)_{T\,\beta\to\gamma} \simeq \left(\frac{D_{Pu\,\varepsilon}}{D_{Pu\,\delta}}\right)_{T\,\delta\to\varepsilon} \simeq 100$$

L'influence de la phase δ' du plutonium est négligée.

Pour les différentes constantes d'autodiffusion du fer α , γ et δ, nous avons consulté les références [52] [53] [54] et pour l'uranium

α, β, γ, les références [55] [56] [57].

Sur le tableau X, nous avons porté les énergies d'activation pour l'autodiffusion du plutonium déterminées par NELSON [35] à partir de mesures de fluage. On passe de l'énergie d'activation de fluage à l'énergie d'activation pour l'autodiffusion par la formule :

$$Q_F = Q - \frac{n R T^2}{E} \cdot \frac{d E}{d T}$$

Q_F : énergie d'activation de fluage linéaire

Q : énergie d'activation pour l'autodiffusion

n : constante égale à 5 environ

R : constante des gaz parfaits

E : module d'Young

T : température absolue

Il a été impossible à Nelson de déterminer Q pour la phase ε car le module d'Young de cette phase est inconnu. On note que les valeurs de Nelson sont sensiblement plus élevées que celles obtenues par des expériences de diffusion (comptage de l'activité d'un traceur). Néanmoins, on peut s'attendre à un bon accord quant à la phase ε : il est logique d'admettre que, pour cette phase $\frac{d E}{d T}$ est négatif, la valeur de Q_ε de Nelson doit être inférieure à 25 kcal/atm.g.

IV - L'AUTODIFFUSION DANS LES METAUX CUBIQUES CENTRES

Il ne sera évidemment pas question de traiter complètement

ce vaste problème qu'est l'autodiffusion dans les métaux cubiques centrés [46]. Nous nous contenterons d'examiner comment se situent les constantes d'autodiffusion du plutonium ε par rapport à quelques règles empiriques ou semi-empiriques proposées pour ces métaux. Ces règles ont pour but de prévoir l'énergie d'activation Q et le facteur de fréquence Do à partir de données physiques du métal.

1°) - Règle de la température de fusion

C'est la règle empirique la plus simple : l'énergie d'activation Q pour l'autodiffusion d'un métal est reliée à sa température de fusion T_F °K par la relation :

$$Q = 34\ T_F \qquad \text{(Fig. 55).}$$

Elle est suivie avec une bonne approximation par la majorité des éléments métalliques. Les métaux cubiques à faces centrées par exemple obéissent d'une manière fort satisfaisante à cette règle. Il en est de même pour la majorité des métaux cubiques centrés. Pourtant certains de ces éléments se comportent d'une manière "anormale". Ces métaux cubiques centrés anormaux peuvent se répartir en trois familles :

a) Q faible

Pour ces métaux, l'énergie d'activation est bien plus faible que celle prévue par $Q = 34\ T_f$. C'est le cas de l'uranium γ (Q = 27,5 kcal/atmg au lieu de 47,5 kcal/atmg), du hafnium β (Q = 38,7 kcal/atmg au lieu de 78 kcal/atmg [58]) et du plutonium ε (Q = 18,5 kcal/atmg au lieu de 31 kcal/atmg).

b) Q = f (T)

La variation du coefficient de diffusion avec la température s'exprime par l'équation d'Arrhénius :

$$D = Do \exp\left(-\frac{Q}{R\,T}\right)$$

Bien qu'il ne soit pas impossible que l'énergie d'activation varie avec la température [59], Q et Do sont pratiquement constants. C'est un fait expérimental : lorsque l'on porte sur un diagramme Log D = f $(\frac{1}{T})$, on obtient une droite. Or, pour les phases β du titane [60] et du zirconium [61] on constate que les énergies d'activation croissent avec la température d'une manière continue. Dans ces deux cas, les énergies d'activation aux basses températures sont anormalement faibles. Aucune diffusion intergranulaire n'a été constatée.

c) Cas du vanadium

Pour le vanadium, le diagramme log D = f $(\frac{I}{T})$ comporte deux droites [62] . Le changement de pente se produit vers I350°K. Il n'y a ni changement de phase ni transition reconnus du vanadium à cette température.

Nous ne parlerons pas de la phase cubique centrée du thorium dont la détermination de Q et Do a été faite par une méthode indirecte et peut être sujette à caution [63] .

2°) - Règle de Gibbs

GIBBS [64] a cherché à dégager une règle plus générale que

$Q = 34\ Tf$. Il relie la variation d'énergie libre accompagnant un saut de diffusion à la température de fusion du métal, en supposant que le mécanisme d'auto-diffusion fait intervenir seulement les monolacunes.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

ΔS est évalué par identification de la loi d'Arrhénius avec l'équation de la diffusion par monolacunes :

$$D = Do \exp\left(-\frac{Q}{R\,T}\right)$$

$$D = f\,a^2\,\nu \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{R\,T}\right)$$

f : facteur de corrélation (0,781 pour un cristal C.F.C. et 0,727 pour un cristal C.C.)

a : paramètre de la maille cristalline

ν : fréquence de Debye

ΔH : enthalpie d'activation ($\Delta H = Q$)

ΔS : entropie d'activation

d'où :

$$\Delta S = R. \ \mathrm{Log} \frac{Do}{f\,a^2\,\nu}$$

et

$$(\Delta G)_{Tf} = Q - R\,T_f \ \mathrm{Log} \frac{Do}{f\,a^2\,\nu}$$

Sur la figure 58, nous avons reproduit le diagramme de Gibbs.

Nous voyons apparaître une corrélation linéaire entre $(\Delta G)_{Tf}$ et T_f pour chaque système cristallin (cubiques centrés et cubiques à faces centrées).

La température de Debye du plutonium ε n'a pas été mesurée. Pour la calculer, nous avons utilisé la règle empirique de Lindemann [65].

$$\nu = 2{,}06.10^{12} \sqrt{\frac{T_f}{M \sqrt[3]{V^2}}}$$

M : masse atomique

V : volume atomique

d'où

$$T_D = \frac{h\nu}{K} \simeq 100°K$$

et

$$(\Delta G)_{Tf} = 14{,}5 \text{ kcal/atmg}$$

Nous voyons (fig. 56) que le plutonium obéit médiocrement à la règle de Gibbs. On peut d'ailleurs remarquer que, si cette règle est bien suivie par les métaux cubiques à faces centrées, il n'en est pas de même des cubiques centrés (molybdène, chrome). On notera que, dans ces métaux, il n'est pas démontré que le mécanisme de diffusion dans les cubiques centrés se fasse par monolacunes. Il est possible, comme nous allons le voir, d'imaginer d'autres mécanismes de diffusion.

3° - Recherche d'autres mécanismes de diffusion

Il paraît clairement établi que la diffusion a toujours lieu par un mécanisme mettant en jeu la migration de défauts. Un effet Kirkendall

a été observé dans des systèmes pour lesquels les énergies d'activation sont anormales : Ti-Cr [66], U-Ti [67] U-Zr [68]. Même dans le cas où le gradient chimique est très faible (U-UCo à 0,4 atomique pour cent de cobalt [69]), un effet Kirkendall est visible. Cela nous permet de ne pas avoir à considérer pour la diffusion l'échange simultané de deux atomes ou le mécanisme en anneau ("ring mechanism").

a) Diffusion par bilacunes

La contribution des bilacunes a été traitée théoriquement par SEEGER [70] dans les structures cubiques à faces centrées et par JOHNSON [71] à la calculatrice électronique pour le fer α. Dans ce genre de calcul, on considère un grand nombre de sites (500 environ) composant une structure cubique centrée. On affecte à chaque site un potentiel interatomique qui rend compte des constantes élastiques du métal considéré. Il est possible de calculer l'énergie de migration d'une lacune, d'une bilacune et l'énergie de liaison d'une bilacune. Les résultats de Johnson sont portés dans le tableau XI. Nous pouvons faire les remarques suivantes

- L'énergie d'autodiffusion pour le fer α est 2,8 eV [52]. Elle est la somme des énergies de migration et de formation d'une lacune. Or, il est très probable que, pour les métaux cubiques centrés, l'énergie de formation soit beaucoup plus importante que l'énergie de migration. MEHL [72] propose pour le fer α une énergie de formation calculée de 2,1 eV. La valeur de Johnson pour l'énergie de migration (0,6 eV) est en bon accord avec ces déterminations.

- La bilacune la plus stable correspondrait à deux lacunes en

position de seconds voisins. Deux processus de migration ont été envisagés : c'est le n° 2 qui requiert l'énergie minimale (tableau XI). Soient Q_1 et Q_2 les énergies d'autodiffusion relatives à un mécanisme par mono et bilacunes. On peut écrire :

$$Q_1 = \Delta Hf_1 + \Delta Hm_1 = 2{,}8 \text{ eV} \qquad \text{dans le fer} \alpha \ [52]$$

$$Q_2 = 2\,\Delta Hf_1 + \Delta Hm_2 - \Delta Ho = 4{,}66 \text{ eV} \qquad "$$

avec :

ΔHf_1 : énergie de formation d'une monolacune

ΔHm_1 : énergie de migration d'une monolacune

ΔHm_2 : énergie de migration d'une bilacune

ΔHo : énergie de liaison d'une bilacune

Il apparaît que $Q_2 \gg Q_1$. Il en sera sans doute de même dans les cubiques centrés où l'énergie de formation d'une lacune doit être relativement importante. Ce n'est pas le cas dans les cubiques à faces centrées où $Q_2 - Q_1$ peut être de l'ordre de 0,4 eV [70] et où les bilacunes peuvent jouer un rôle important dans la diffusion dès que leur concentration devient importante c'est-à-dire près du point de fusion.

Il semble donc que l'on puisse rejeter la contribution des bilacunes (et à fortiori des trilacunes) dans l'autodiffusion des métaux cubiques centrés et en particulier du plutonium δ. Elle aurait l'effet d'augmenter l'énergie d'activation alors que nous cherchons un effet inverse.

b) Diffusion le long des dislocations

Il est bien établi qu'il peut exister une diffusion préférentielle dans les joints de grains et les sous-joints. Or un sous-joint peut être représenté par un alignement de dislocations d'une même famille, des dislocations coin par exemple. On peut donc se demander si la diffusion en volume ne sera pas accélérée par la présence de dislocations réparties au hasard dans la matrice. Malgré l'importance considérable de ce problème, on possède très peu de données tant théoriques qu'expérimentales sur cette question. HENDRICKSON et MACHLIN furent les premiers à mesurer un coefficient de diffusion le long des dislocations isolées dans de l'argent [73]. Ils trouvèrent, à 450°C un coefficient de diffusion dans les dislocations de 7.10^{-7} cm^2/s alors qu'à cette température, le coefficient de diffusion en volume est de 10^{-13} cm^2/s. Plus récemment, WUTTING et BIRNBAUM [74] ont fait des mesures semblables dans le nickel à des températures comprises entre 500 et 600°C : à 530°C, le coefficient de diffusion le long des dislocations est de 10^{-8} cm^2/s alors qu'il est de 10^{-18} dans la matrice.

Si l'on considère une dislocation coin, la région où se trouve le demi-plan supplémentaire est en compression. L'énergie de formation d'une lacune est donc plus basse dans cette région que dans celle de bon cristal. L'énergie d'activation pour la diffusion dans les dislocations Qd est donc, comme pour la diffusion intergranulaire, plus basse que celle relative à la matrice. Wutting et Birnhaum trouvent :

$$Qd = 0,55\ Q$$

Son effet sera donc observable à priori à basse température.

Nous allons examiner si la faible énergie d'activation constatée pour Pu ε ne pourrait pas être due à une influence des dislocations au bas de cette phase. Nous pouvons pour cela utiliser le modèle de HART [75]. Nous définissons par "tube" le cylindre qui a pour axe une dislocation, et à l'intérieur duquel la diffusion est affectée par la présence de la dislocation. Soient f la proportion de sites cristallins à l'intérieur des tubes, t le temps de recuit, D le coefficient de diffusion dans la matrice, Dd dans les tubes et Dgl le coefficient de diffusion global observé. Pour un atome, le temps passé dans las tubes est en moyenne ft et dans la matrice (1-f) t. On peut écrire que le parcours quadratique moyen global est la somme des parcours quadratiques moyens dans la matrice et dans les dislocations :

$$4\ Dgl\ t = 4\ D\ (1-f)\ t + 4\ Dd.ft$$

$$Dgl = (1 - f)\ D + f.Dd$$

$$Dgl = D + f\ Dd \quad \text{car la proportion de sites}$$

dans les tubes est faible et dépend de la densité de dislocations. Si l'on suppose que la section droite d'un tube est de 10 sites cristallins et que Dd est de l'ordre de 10^{-3} cm^2/s à 500°C, un rapide calcul nous conduit à une densité de 10^{10} dislocations par cm^2.(Si on prend pour Dd 10^{-4} $cm^2 s^{-1}$ on aboutit à une densité de dislocations supérieure : 10^{11} par cm^2). Ce chiffre semble difficile à accepter. On admet généralement qu'un métal recuit contient de 10^6 à 10^7 dislocations par cm^2. Ces chiffres proviennent d'études faites sur les métaux cubiques à faces centrées. Peu d'études ont été faites à ce sujet sur les métaux cubiques centrés.

L'influence des dislocations sur la diffusion dans le plutonium

est difficile à admettre car d'une part nos recuits ont été effectués près du point de fusion et d'autre part elle conduit à considérer une densité de dislocations très élevée, même si l'on suppose que ces dislocations auraient été créées lors du dernier changement de phase et ancrées par des impuretés.

c) Influence des impuretés

Dans le but d'expliquer la courbure observée sur le diagramme d'Arrhénius de Zr β , KIDSON [76] a supposé que le coefficient de diffusion observé était en fait la somme de deux termes :

$$D = D_1 + D_2$$

D_1 représente la contribution du mécanisme normal par monolacunes et D_2 une contribution devenant prédominante à basse température due à la présence de lacunes "extrinsèques" liées aux atomes d'oxygène en impureté. L'oxygène dissous dans les sites interstitiels octaédriques produit localement une contrainte dans le réseau qui est relâchée par la présence d'une lacune à un site proche voisin. La concentration en lacunes est donc la somme des concentrations en lacunes libres et liées qui contribuent chacune à la diffusion (D_1 et D_2). Si l'on applique ce modèle aux résultats expérimentaux de Zr β et Ti β , on s'aperçoit que pour une concentration de 0,038 at % d'oxygène une énergie de liaison impureté-lacune de 1,6 eV est nécessaire, ce qui paraît prohibitif. Une faible variation de la teneur en oxygène devrait faire varier d'une manière sensible les coefficients de diffusion, ce qui ne semble pas être le cas. Aussi,

KIDSON lui-même, lors du congrès de Baden-Baden [77] parut abandonner sa théorie et se rallier au modèle de dislocations de HART.

En ce qui concerne le plutonium, il est évidemment possible de penser que les impuretés ont une influence sur D et Q même près du point de fusion. Le métal que nous avons utilisé dans nos expériences était de pureté nucléaire courante et non repurifié. Notons que l'influence de l'oxygène serait de toute façon faible, car sa solubilité dans le plutonium est infime.

d) Conclusion

Aucune explication vraiment satisfaisante ne peut être donnée pour comprendre la faible énergie d'activation du plutonium en phase ε. Il en est d'ailleurs de même pour les cubiques centrés "anormaux", à savoir Ti β, Zr β, U γ et Hf β. Une voie intéressante pour étudier ces comportements est de dire que la diffusion résulte de la contribution de deux mécanismes ayant chacun leur énergie d'activation. Le diagramme d'Arrhénius est non linéaire comme on le constate sur Ti β et Zr β. Si l'on n'observe pas de courbure, cela provient du faible intervalle de température où la phase existe comme c'est le cas pour l'uranium γ et surtout du hafnium β et du plutonium ε. Nous pensons qu'il serait important de reprendre l'autodiffusion du thorium β, par comptage du radiotraceur. En effet, ce métal appartient comme le titane, le zirconium et le hafnium, au groupe IVa de la classification périodique.

CONCLUSION

Ce travail nous a permis de montrer que l'étude de la diffusion dans des systèmes contenant du plutonium peut être conduite avec les moyens utilisés pour les métaux classiques. Les difficultés inhérentes aux propriétés toxiques de ce métal ont pu être surmontées. En particulier, l'emploi d'une méthode de décontamination nous a permis d'utiliser la microanalyse X, le comptage α, la spectrographie γ comme moyens d'analyse.

L'étude du système uranium-plutonium nous a conduits à confirmer les résultats anglo-saxons relatifs à la solubilité du plutonium dans l'uranium α (15 % à 565°C) et de l'uranium dans la phase ζ (74 % à 565°C). Nous avons déterminé les coefficients de diffusion chimique pour des concentrations en plutonium inférieures à 15 % et des températures comprises entre 410 et 640°C. Ils se situent entre 0,2 et 6.10^{-12} $cm^2.s^{-1}$. L'énergie d'activation varie entre 13 et 20 kcal/mole. Nous avons mis en évidence une diffusion intergranulaire par micrographie, microanalyse X et autoradiographie et avons constaté la migration discontinue des joints de grains de l'uranium α au cours de leur croissance exagérée.

L'autodiffusion du plutonium en phase ε cubique centrée obéit

à la loi d'Arrhénius $D = 2.10^{-2} \exp - (\frac{18.500}{RT})$. Son énergie d'activation est faible et n'obéit pas aux lois empiriques généralement admises pour les autres métaux. Elle possède des analogies avec les cubiques centrés "anormaux" (Zr β , Ti β , Hf β , U γ).

Les hypothèses formulées pour expliquer de tels écarts sont peu sûres si l'on considère le nombre faible de données fondamentales sur les métaux cubiques centrés en général. En particulier, il n'a pas été rigoureusement démontré comme dans les cubiques à faces centrées, que la diffusion se fait par monolacune. Deux moyens s'offrent à nous :

a) l'effet isotopique : en mesurant les coefficients d'autodiffusion de deux isotopes, on peut calculer le facteur de corrélation qui dépend fortement du mécanisme envisagé. La seule étude qui a été faite est relative à l'autodiffusion du sodium [78] . Les résultats pourraient s'expliquer par un mécanisme par lacunes très fortement relaxées.

b) la trempe de lacunes : par des expériences de trempe et d'élimination de lacunes, il est possible de déterminer séparément l'énergie de formation Ef et de migration Em d'une lacune. Si la diffusion se fait par monolacune, on doit vérifier la relation simple Ef + Em = Q énergie d'activation pour l'autodiffusion. Mais nous savons que l'énergie de migration d'une lacune dans les cubiques centrés est faible. Il est donc difficile de "geler" des lacunes [79] . Une telle expérience pourrait demander dans certains cas, des vitesses de trempes telles qu'elle nécessiterait l'utilisation de techniques exceptionnelles, trempe dans l'hélium II par exemple.

TABLEAUX

Tableau I

Longueurs d'ondes des principales raies caractéristiques du plutonium selon différents auteurs.

Raie	Barton	Cauchois	Merril	Bodin	Auteur
Pu $L\alpha_1$	0,8663	0,8683	0,8682	0,8683	0,8674
Pu $M\alpha_1$		3,700		3,704	3,690
Pu $M\beta$		3,508		3,515	3,509

Tableau II

Coefficients d'absorption des raies U $L\alpha_1$, Pu $L\alpha_1$, U $M\alpha_1$ et Pu $M\beta$, déterminés par la méthode de Jönsson.

	$\frac{\mu}{\rho}$ U $L\alpha_1$	$\frac{\mu}{\rho}$ Pu $L\alpha_1$	$\frac{\mu}{\rho}$ U $M\alpha_1$	$\frac{\mu}{\rho}$ Pu $M\beta$
Dans U	95	84	630	520
Dans Pu	103	92	690	560

Tableau III

Analyses des impuretés du plutonium et de l'uranium utilisés dans les expériences de diffusion, exprimées en parties par million pondérales.

Pu			U (uranium électrolytique)		
Ag		5	Ag	<	0,5
Al	<	30	Al	<	50
B	<	0,1	B		0,15
Ca		30	Be		0,2
Cr		30	Cd		0,5
Cu		70	Co	<	1
Fe		100	Cr	<	4
Mgn		80	Cu	<	10
Mn		25	Fe	<	10
Na	<	50	K	<	20
Ni		150	Li	<	2
P	<	100	Mg		40
Pb		80	Mn	<	4
Sb	<	5	Na		5
Si	<	30	Ni		4
Sn	<	5	P	≤	50
Zn	<	50	Pb		5
			Si		60
			Mo		80
			C		30 ± 10
			H		1,7 ± 0,5
			O	<	30
			N		2 ± 1

Tableau IV

Limites de solubilité en uranium dans les phases α et ζ du diagramme d'équilibre U-Pu

Températures °C	410°	442°	480°	510°	546°
Phase α	88,6	87,4	86,8	86,3	85,2
Phase ζ	68,2	69,8	70,8	72,2	72,7

Tableau V

Caractéristiques de recuit des couples de diffusion U-Pu

Températures °C ($\pm$ 2)	410	442	476	540
Temps (heures)	1416	2013	1755	1051

Tableau VI

Coefficients de diffusion chimique dans le système U-Pu

	410°C		442°C		476°C		540°C	
Pu %	D Matano x 10^{12}	D Hall x 10^{12}	D Matano x 10^{12}	D Hall x 10^{12}	D Matano x 10^{12}	D Hall x 10^{12}	D Matano x 10^{12}	D Hall x 10^{12}
0,35				1,93		3,25		6,32
1,75	1,37	1,39	2,05	1,84	3,38	3,08	5,85	6,07
3,50	1,29	1,32	1,80	1,76	3,04	2,93	5,61	5,86
5,25	1,19	1,25	1,64	1,68	2,59	2,78	5,48	5,65
7,00	0,86		1,30		1,96		4,55	
8,75	0,60		0,99		1,56		3,61	
10,50	0,42		0,71		1,28		2,93	
12,25	0,29		0,55	0,48	0,99	0,86	2,28	1,91
14,00	0,23	0,21	0,41	0,45	0,76	0,81	2,04	1,80
15,75	0,19	0,19	0,34	0,42	0,65	0,76	1,77	1,68

Tableau VII

Energies d'activation et facteurs de fréquence dans le système U-Pu

	MATANO		HALL	
Pu %	Do x 10^7 $\frac{cm^2}{s}$	Q $\frac{kcal}{mole}$	Do x 10^7 $\frac{cm^2}{s}$	Q $\frac{kcal}{mole}$
0,35			0,17	13,7
1,75	0,14	13,4	0,18	13,9
3,50	0,15	13,7	0,19	14,0
5,25	0,18	14,1		
7,00	0,28	15,2		
8,75	0,44	16,3		
10,50	0,88	17,9		
12,25	1,18	18,8		
14,00	2,00	20,0	1,29	19,3
15,75	2,57	20,6	1,63	19,8

Tableau VIII

Analyse isotopique (en atomes pour cent) des deux plutoniums utilisés pour les expériences d'autodiffusion.

Isotopes	239	240	241	242
Pu riche en 240	91,01	8,00	0,91	0,05
Pu pauvre en 240	98,70	1,12	0,04	

Tableau IX

Coefficients d'autodiffusion du plutonium en phase ε

Températures °C	500	538	572	612
Durée	10 h	2 h	1 h	37,5 mn
* D $cm^2.s^{-1}.10^7$	1,1	2,3	3,3	5
** D $cm^2.s^{-1}.10^7$	1,2	2,6	3,7	5,7

* non corrigé de la dilatation

** corrigé de la dilatation

Tableau X

Comparaison des résultats de Tate, Nelson et de l'auteur pour les énergies d'activation des différentes phases du plutonium (en kcal/atmg).

Phases du plutonium	α	β	γ	δ	δ'	ε
Q fluage [a]	26	30	35	31	28	25
Q autodiffusion [a]	23	27	31	30	(1)	(1)
Q comptage de radiotraceur			16,7 [b]	23,8 [b]		18,5

$$Q_f = Q - \frac{n R T^2}{E} \cdot \frac{d E}{d T}$$

a) Résultats de Nelson

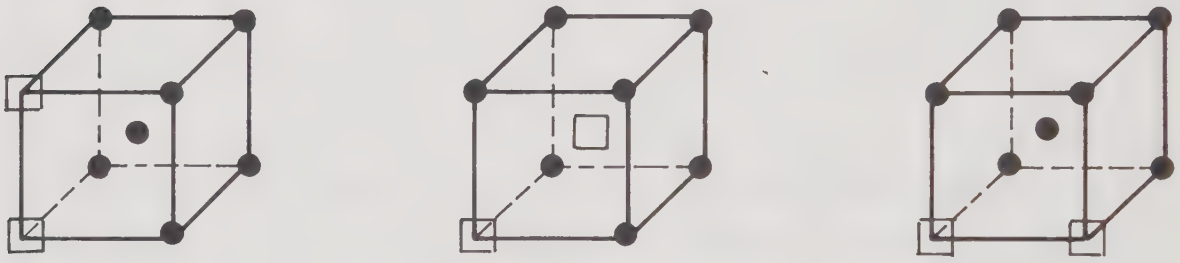
b) Résultats de Tate

(1) E est inconnu pour ces phases

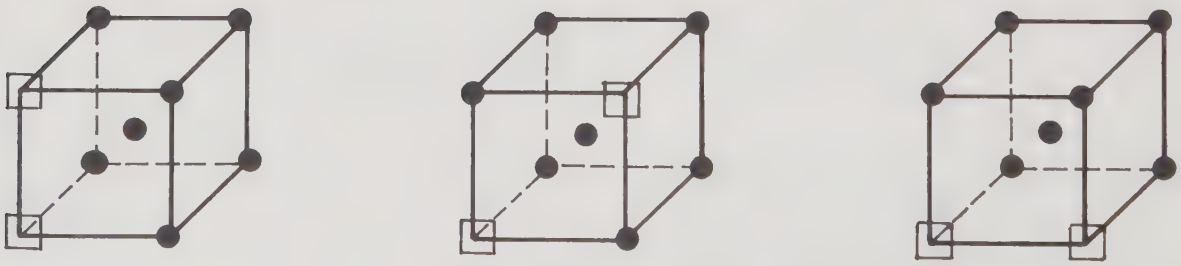
TABLEAU XI

RESULTATS DE JONHSON RELATIFS AU Fe α

	Energie de liaison (eV)	Energie de migration (eV)
Monolacune		0,68
Bilacune (1er proches voisins)	0,13	
Bilacune (2ème proches voisins)	0,20	0,78 (processus 1) 0,66 (processus 2)



Processus 1



Processus 2

Migration d'une bilacune dans Fe α

BIBLIOGRAPHIE

[1] V.D. SCOTT
J. Nuclear Materials, 3, 1961, p. 284

[2] V.D. SCOTT et G.V.T. RANZETTA
J. of the Inst. of Metals, 90, 1962, p. 160

[3] G.W. BARTON, H.P. ROBINSON et I. PELMAN
Phys. Rev. 81, 1951, p. 208

[4] Y. CAUCHOIS
Proc. Xth Colloquium Spectroscopium Internationale, 1962

[5] Y. CAUCHOIS et C. BONNELLE
Communication personnelle, 1967

[6] J.J. MERRILL et J.W. DU MOND
An. of Physics. 14, 1961, p. 166

[7] J.L. BOBIN et J. DESPRES
Rapport CEA. R. 2921

[8] J.L. BOBIN et J. DESPRES
Comptes Rendus Acad. Sciences (Paris). 252, 1961, p. 1302

[9] R. CASTAING
Thèse Paris 1951

[10] D. CALAIS, G. MOREAU et A. VAN CRAEYNEST
Rapport CEA. R. 2728, 1964

[11] A.T. NELMS
Supplément to National Bureau of Standards
Circular 577, 1958

[12] M.A. BETHE
Ann. Physik. 5, 1940, p. 325

[13] G.D. ARCHARD
J. of Applied Physics. 32, 1961, p. 1505

[14] KULENKAMPFF H. et W. SPYRA
Zeitschrift für Physik. 137,1954, p. 416

[15] K. SAGEL
Tabellen zur Röntgen emissions und absoptions analyse
Springer Verlag 1959

[16] J.C. DERIAN
Thèse Paris 1966 - Rapport CEA - R 3052

[17] J. PHILIBERT
Métaux, Corrosion, Industries. n° 465, p. 157 - n° 466, p. 216-
n° 469, p. 325. 1964

[18] E. JÖNSSON
Thèse Uppsala (Suède). 1928

[19] J. HENOC
Thèse Paris. 1962

[20] A.A. BOCHVAR et Coll.
2ème Conférence internationale des Nations Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques. Séance E-13. P/2197. Genève 1958

[21] M.B. WALDRON et Coll.
2ème Conférence internationale des Nations Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques. Séance E-13. P/71. Genève 1958

[22] F.H. ELLINGER, R.O. ELLIOT et E.M. CRAMER
J. of Nuclear Material. 3, 1959, p. 233

[23] Y. ADDA et J. PHILIBERT
La diffusion dans les solides.
Presses Universitaires de France. Paris 1966

[24] C. MATANO
Japan J. Physics. 8, 1939, p. 109

[25] L.D. HALL
J. of Chemical Physics. 21, 1953, p. 87

[26] Y. ADDA, J. PHILIBERT et H. FARAGGI
Rev. Met. 54, 1957, p. 597

[27] A. ROBILLARD
Thèse Paris 1958

[28] D. CALAIS
Thèse Paris. 1960

[29] Y. ADDA et A. KIRIANENKO
J. Matériaux Nucléaires. 6, 1961, p. 130

[30] A.J. ARDELL
Acta. Met. 11, 1963, p. 591

[31] J.C. JOUSSET
Thèse Paris. 1967

[32] C.T. TOMIZUKA et E. SONDER
Phys. Rev. 103 (1956) p. 1182

[33] SEITH et PERETTI
Z. Elekhochem. 42, 1936, p. 570

[34] H. PARUZ
Thèse Paris. 1963

[35] R.D. NELSON, T.K. BIERLEIN et P.E. BOWMAN
Troisième conférence internationale sur le plutonium.
Londres 1965. A paraître

[36] H. YAGODA
Radioactive Measurements with Nuclear Emulsions
New-York. John Wiley and Sons Inc. 1949

[37] E.S. FISHER
Rapport ANL. 5075. 1953

[38] N.A. DE LIBANATI, D. CALAIS et P. LACOMBE
J. Matériaux Nucléaires. 10, 1963. p. 23

[39] J.F. MARIN
Communication présentée au Ceramic Meeting Euratom
Bruxelles 1966. A paraître

[40] G. WYON
Mémoire CNAM. Editions Métaux. St Germain en Laye. 1953

[41] P. LACOMBE et L. BEAUJARD
J. Inst. of Metals. 74. 1947. p. 1

[42] F. SEBILLEAU
Communication personnelle. 1965

[43] M.G. LOZINSKII
High Temperature Metallography
Pergamon Press. 1963

[44] G. SEIBEL
Thèse Paris. 1963

[45] P. GUIRALDENQ
Comptes Rendus Acad. Sciences (Paris). 259. 1964. p. 376

[46] Diffusion in body-centered-cubic metals
American Society for Metals. 1965

[47] C.E. CROUTHAMEL
Applied γ ray sepctrometry
Pergamon Press. Londres. 1960, p. 314

[48] H.I. ISRAEL
Phys. Rev. 88; 1952. p. 682

[49] P.L. GRUZIN
Dokl. Akad. Nauk. 86, 1952, p. 28

[50] R.E. TATE et G.R. EDWARDS
Thermodynamics Vol. 2. SM 66/65. p. 105
International Atomic Energy Agency. Vienne 1966

[51] R.E. TATE et E.M. CRAMER
Trans AIME 230, 1964, p. 639

[52] C. LEYMONIE et P. LACOMBE
Rev. Met. 55, 1958, p. 524

[53] P.L. GRUZIN
Iz. Akad. Nauk. 1953, p. 383

[54] D. GRAHAM et D.H. TOMLIN
Phil. Mag. 8, 1963, p. 1581

[55] Y. ADDA et A. KIRIANENKO
J. Nucl. Mat. 6, 1962, p. 130

[56] Y. ADDA, A. KIRIANENKO et C. MAIRY
J. Nucl. Mat. 3, 1959, p. 300

[57] Y. ADDA et A. KIRIANENKO
J. Nucl. Mat. 2, 1959, p. 120

[58] F.R. WINSLOW et T.S. LUNDY
Trans AIME. 233, 1965, p. 1790

[59] G.B. GIBBS
Acta Met. 12, 1964, p. 1302
Acta Met. 13, 1965, p. 926

[60] J.F. MURDOCK, T.S. LUNDY et E.E. STANSBURY
Acta Met. 12, 1964, p. 1033

[61] J.I. FEDERER et T.S. LUNDY
Trans AIME. 227, 1963, p. 592

[62] R.F. PEART
J. of Physics and Chemistry of Solids.
26, 1965, p. 1853

[63] C.J. MEECHAN
Atomics Int. Report - North American Aviation
S.R. 1714, 1956

[64] G.B. GIBBS
Acta Met. 12, 1964, p. 673

[65] F.A. LINDEMANN
Physikalische Zeitschrift. 14, 1910, p. 609

[66] R.F. PEART et D.H. TOMLIN
J. of Physics and Chemistry of Solids.
23; 1962, p. 1169

[67] Y. ADDA et J. PHILIBERT
Acta Met. 8, 1960, p. 700

[68] Y. ADDA, J. PHILIBERT et H. FARROGI
Rev. de Métallurgie. 54, 1957, p. 597

[69] N.L. PETERSON et S.J. ROTHMAN
Phys. Rev. 136, 1964, p. A 842

[70] A. SEEGER, G. SCHOTTKY et D. SCHUMACHER
Phys. Stat. Sol. 11, 1965, p. 363

[71] R.A. JOHNSON
Phys. Rev. 134, 1964, p. A 1329

[72] R.F. MEHL, M. SWANSON et G.M. POUND
Acta Met. 9, 1961, p. 256

[73] A.A. HENDRICKSON et E.S. MACHLIN
Trans AIME 200, 1954, p. 1035

[74] M. WUTTING et H.K. BIRNBAUM
Phys. Rev. 147, 1966, p. 495

[75] E.W. HART
Acta Met. 5, 1957, p. 597

[76] G.V. KIDSON
Can. J. Phys. 41, 1963, p. 1563

[77] G.V. KIDSON
Congrès international de Baden-Baden - A paraître

[78] J.N. MUNDY, L.W. BARR et F.A. SMITH
Phil. Mag. 14, 1966, p. 785

[79] D.P. GREGORY
Acta Met. 11, 1963, p. 623

Manuscrit reçu le 18 décembre 1967

FIGURES

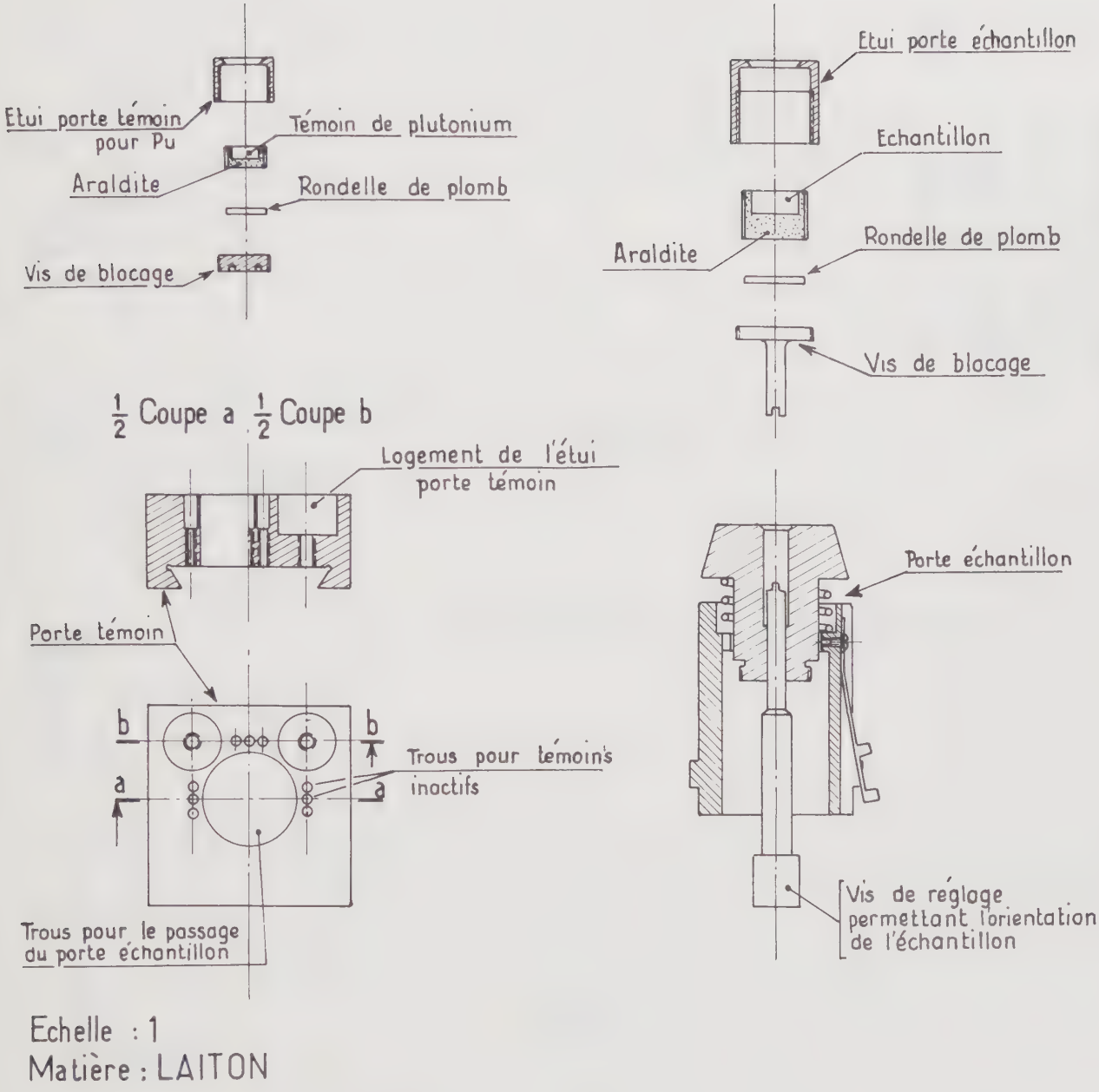


Fig. 1 - Différents accessoires pour l'analyse à la microsonde CAMECA d'échantillons contenant de plutonium.

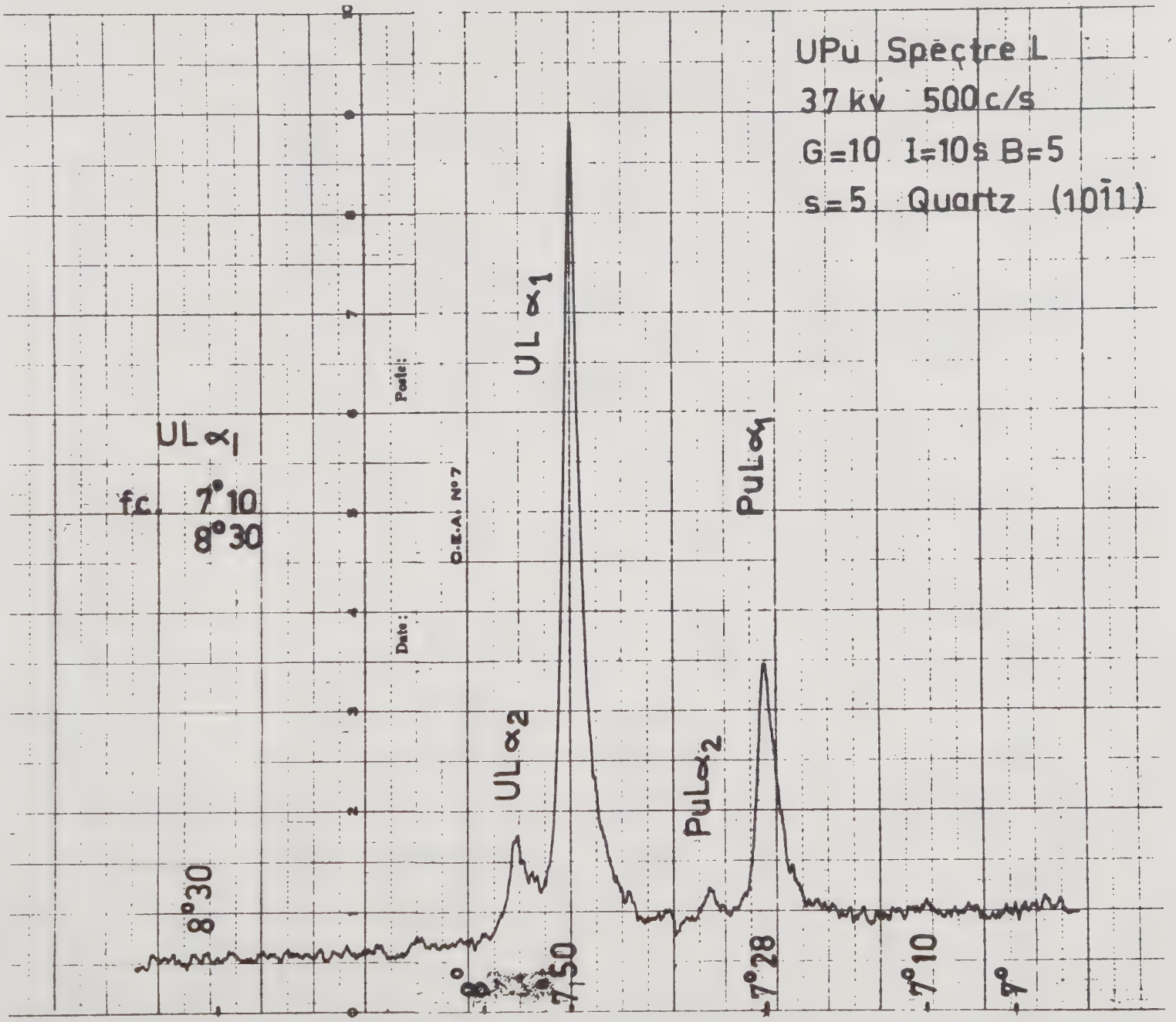


Fig. 2 — Spectre d'émission L d'un alliage U-Pu à 15 % de Pu

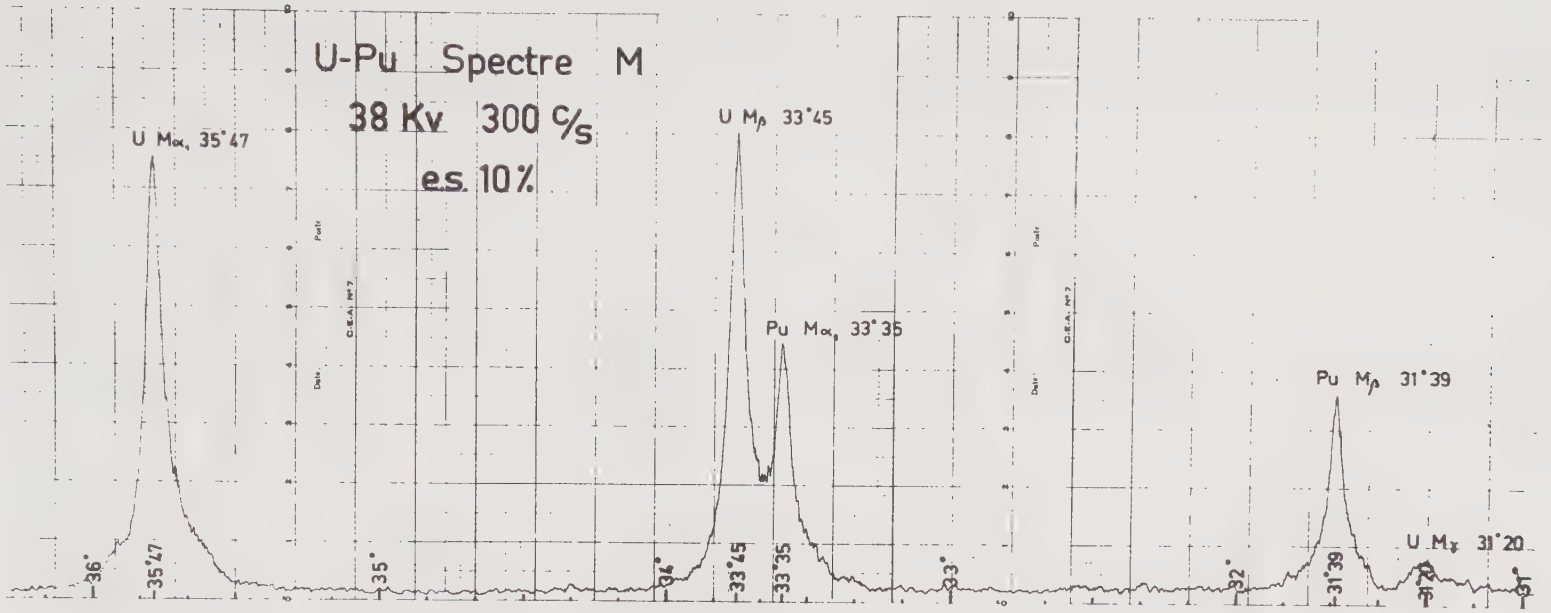


Fig. 3 – Spectre d'émission M d'un alliage U-Pu à 15 % de Pu

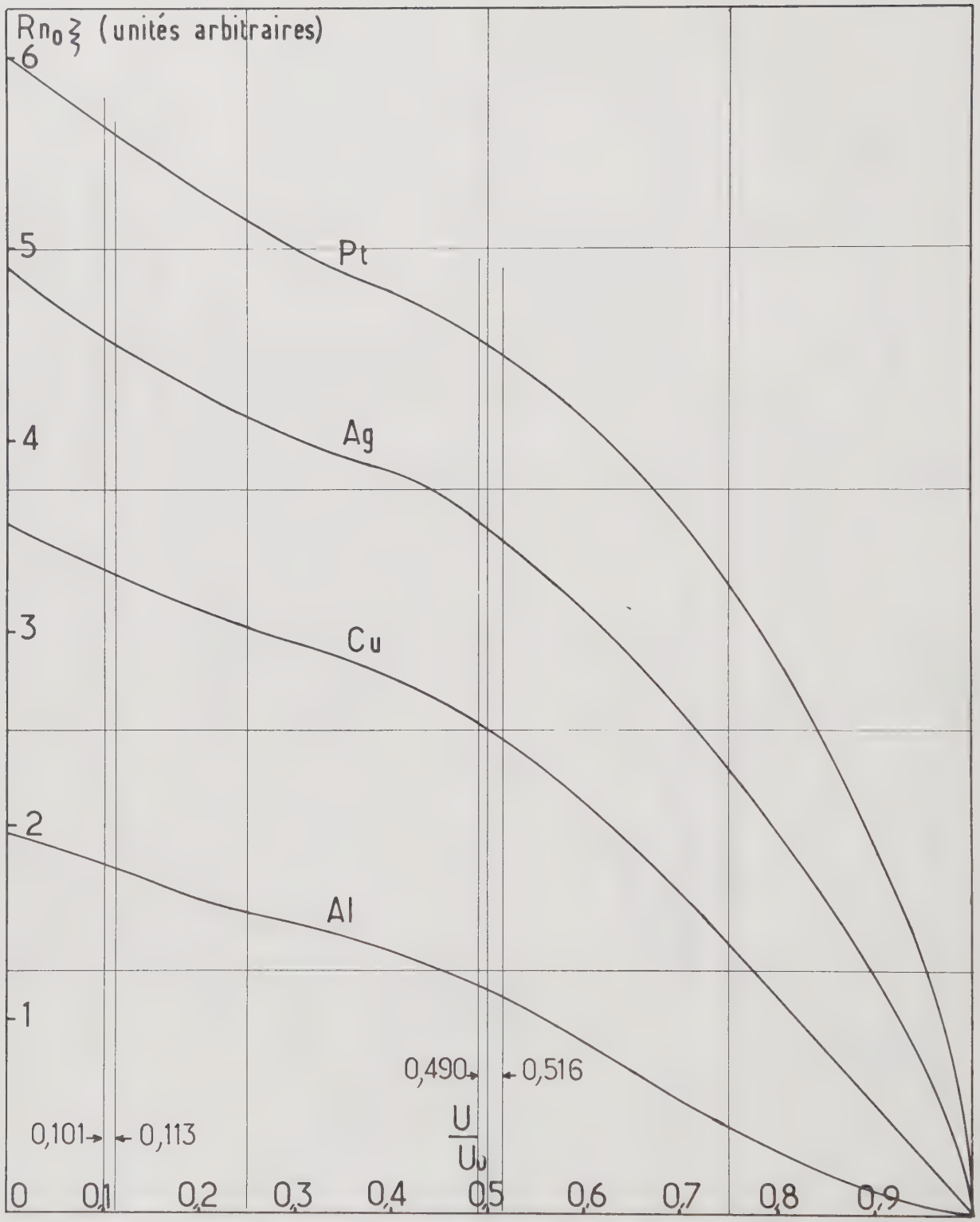
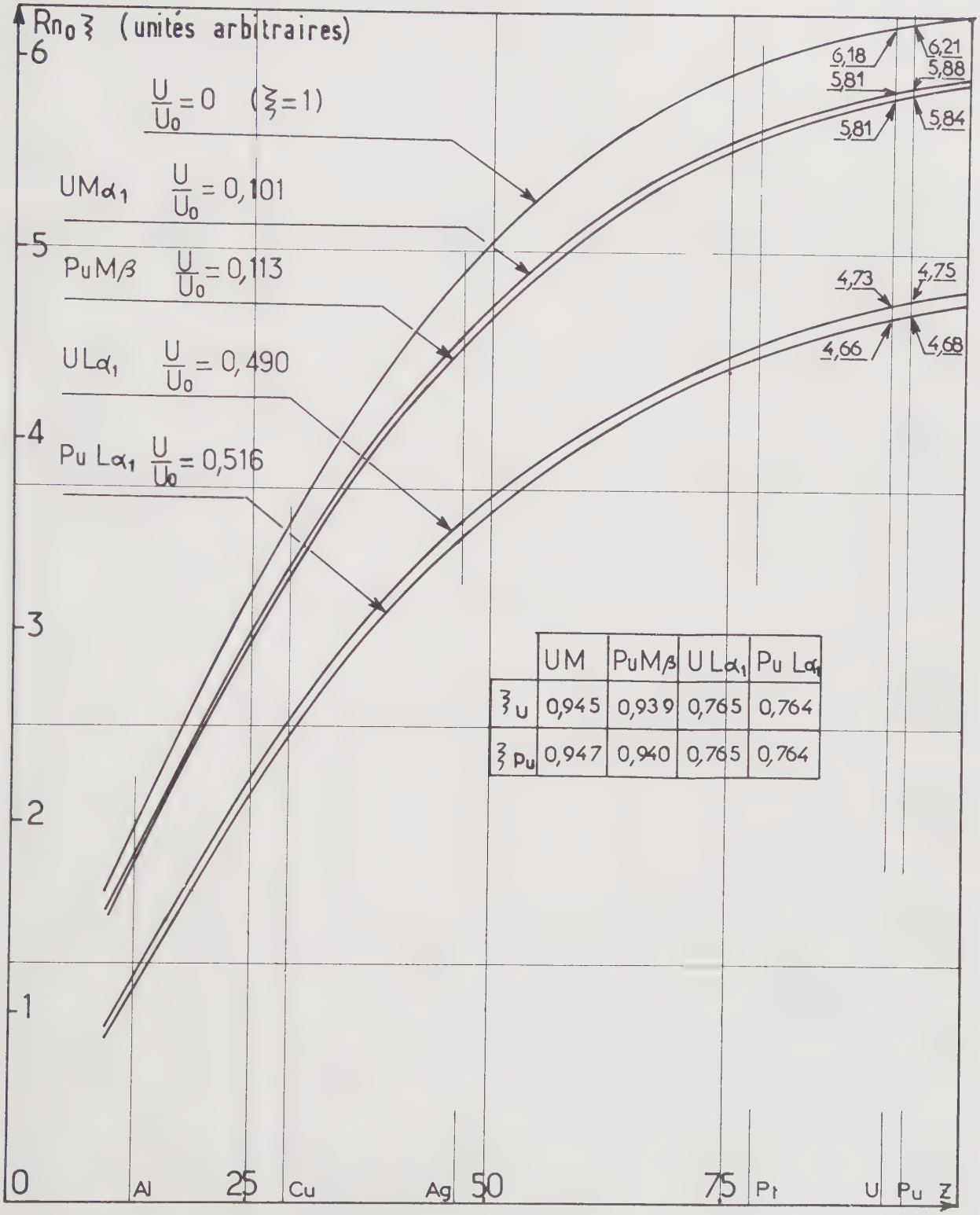


Fig. 4 — Courbes de KULENKAMPFF



	UM	PuMβ	U Lα₁	Pu Lα₁
ζ_U	0,945	0,939	0,765	0,764
ζ_{Pu}	0,947	0,940	0,765	0,764

Fig. 5 — Détermination de ζ d'après les expériences de KULENKAMPFF

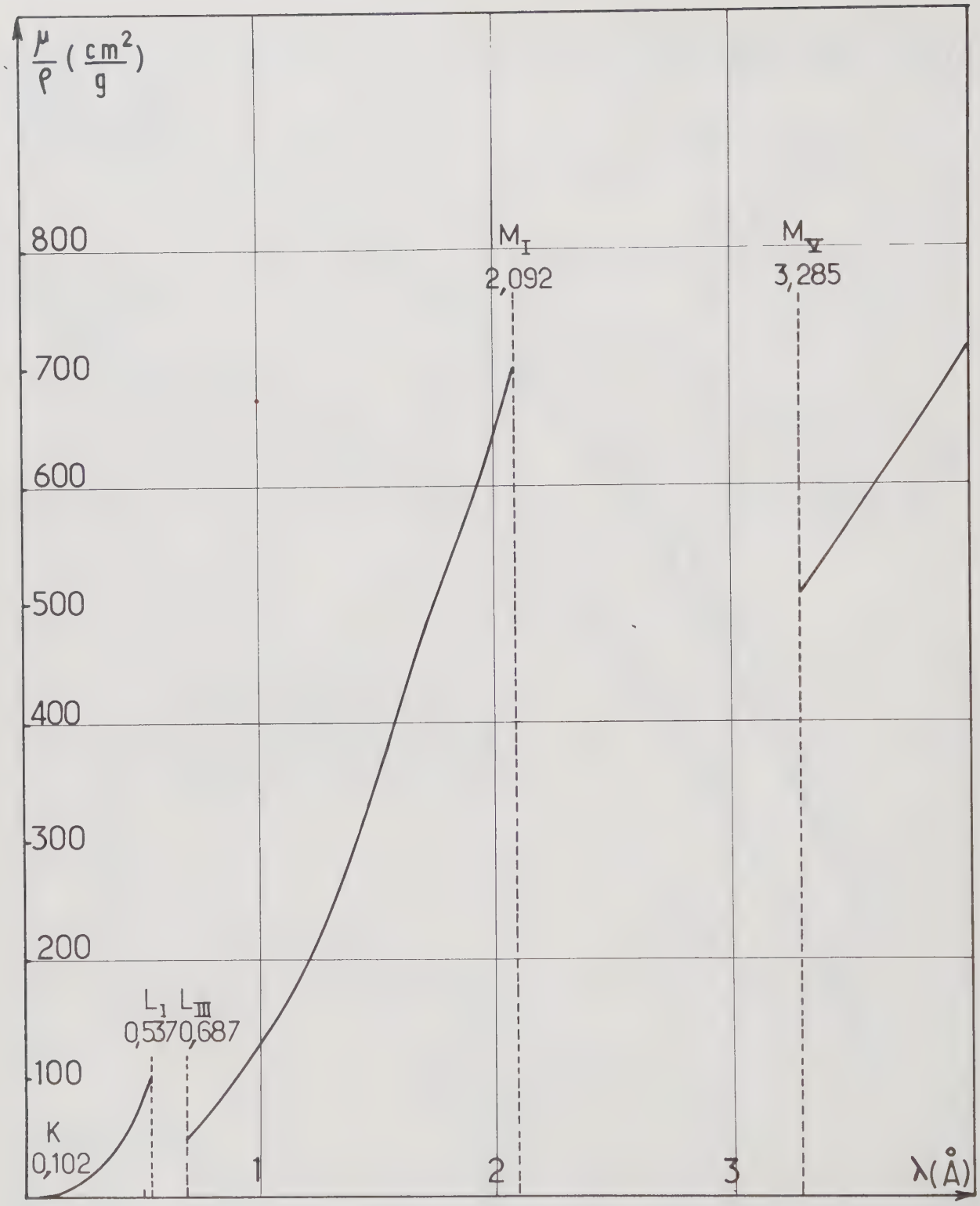


Fig. 6 — Coefficients d'absorption du plutonium en fonction de la longueur d'onde, déterminés par la méthode de JONSSON

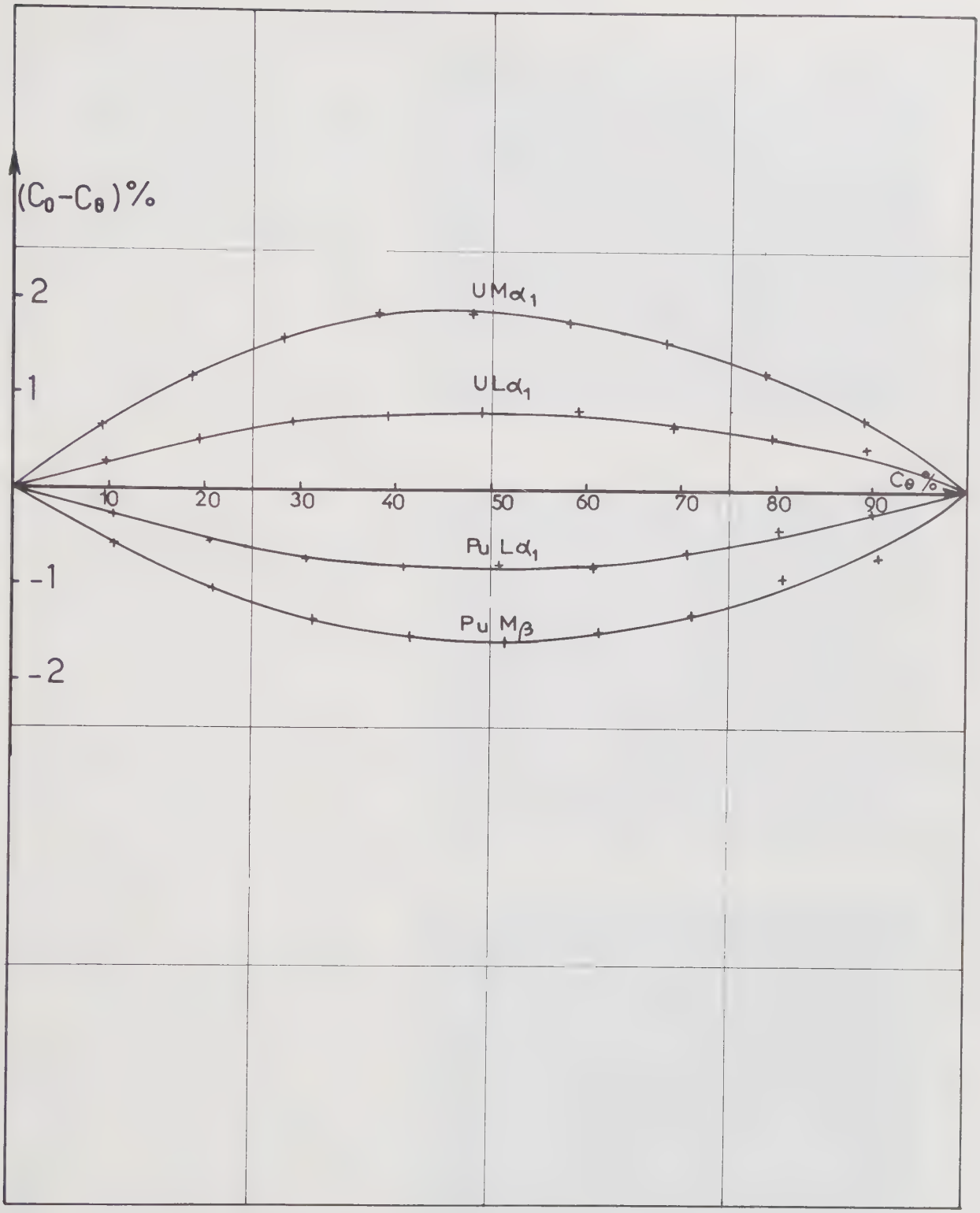


Fig. 7 — Corrections dans le système U-Pu pour les raies U $M\alpha_1$, U $L\alpha_1$, Pu $L\alpha_1$ et Pu $M\beta$ à 35 kV

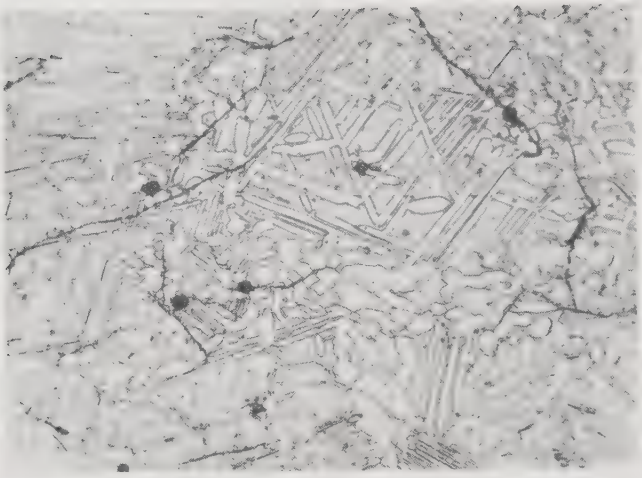


Fig. 8 - Alliage U-Pu à 17,5% de Pu, homogénéisé 12h. à 900°, trempé, recuit 750h. à 545°C.

Phase ζ + Uα saturé en Pu

Attaque ELLINGER x 350

50 μ

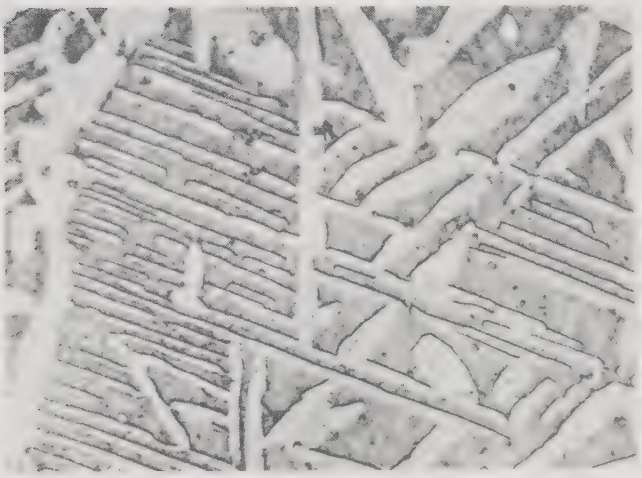


Fig. 9 - Même échantillon à plus fort grossissement Structure de Widmanstätten.

La phase ζ est la plus sombre.

Attaque ELLINGER x 900

25 μ

Fig. 10 - Même échantillon.

Attaque thermique x 300

50 μ

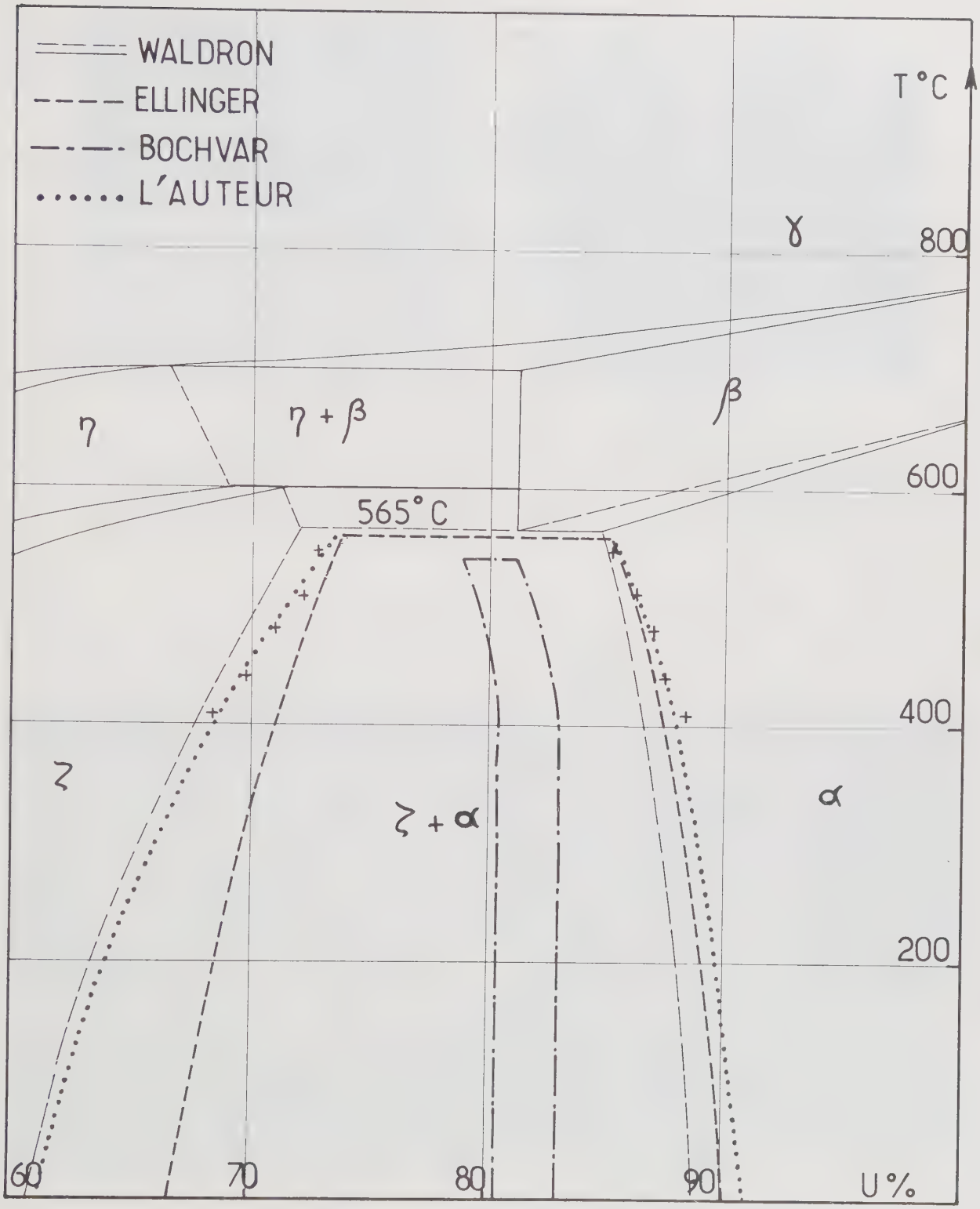
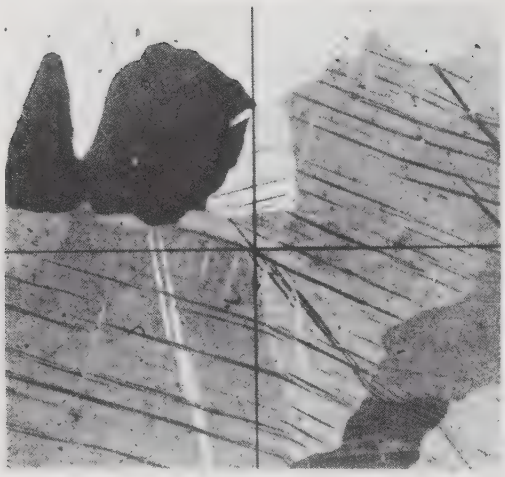
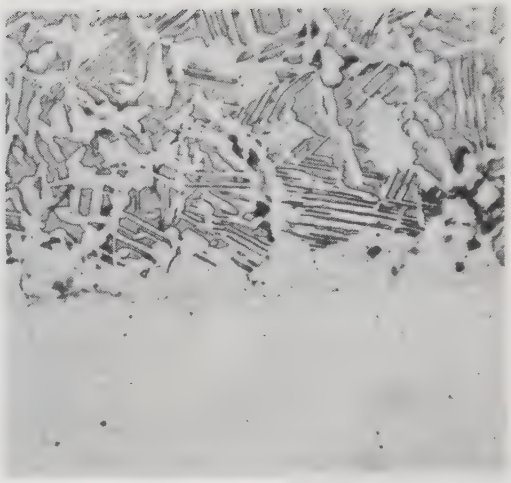


Fig. 11 – Diagramme d'équilibre U-Pu, côté riche en uranium.



0,1 mm

Fig. 12 - Grosseur du grain de l'uranium de départ
Lumière polarisée x 150



50 µ

Fig. 13 - Couple U-UPu 410°C 1416h.
La densité des précipités diminue lorsqu'on s'approche de l'interface
Attaque ELLINGER x 350

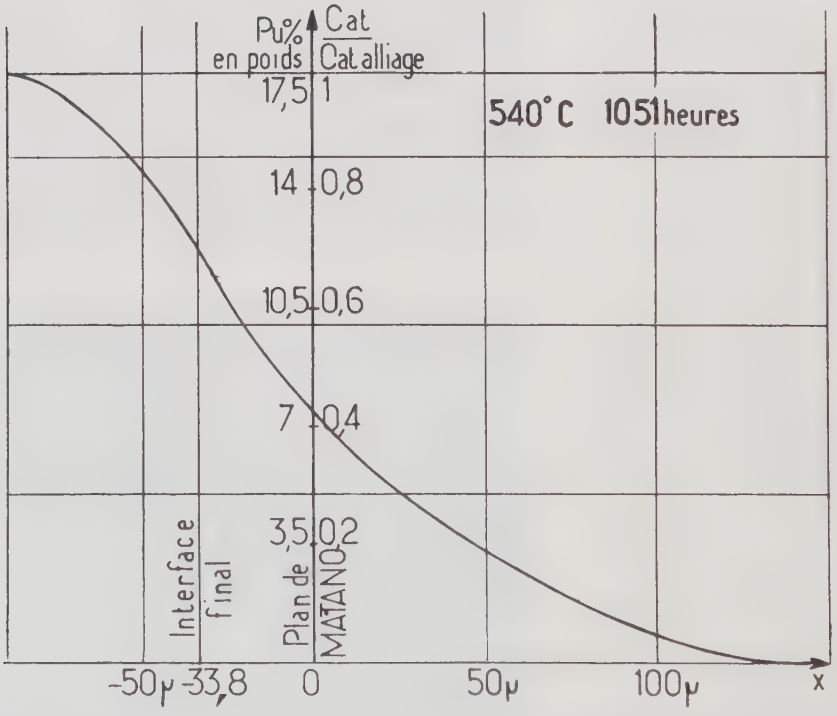


Fig. 14 - Couple U-UPu 540°C-1051h. Courbe concentration-pénétration

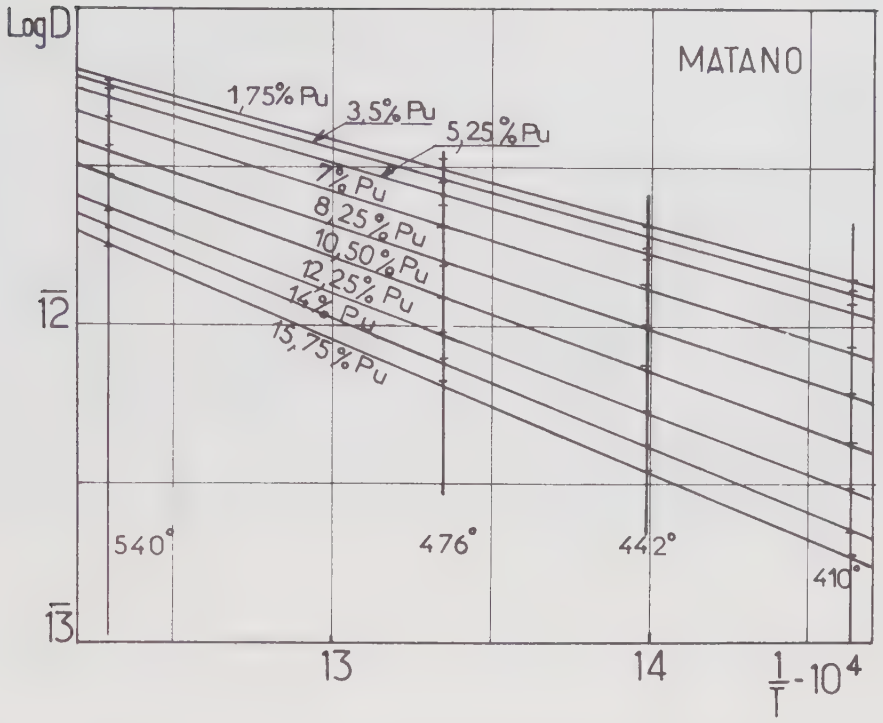


Fig. 15 - Coefficients de diffusion dans le système U-Pu portés sur un diagramme d'Arrhénius.

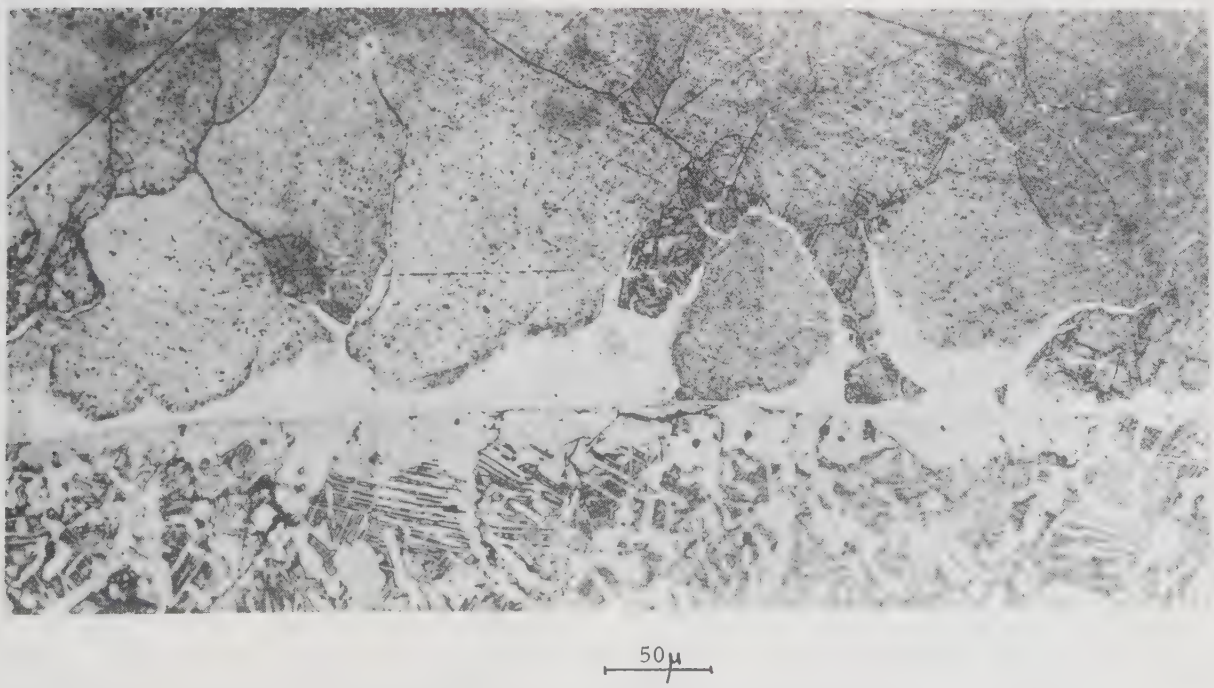


Fig. 16 - Couple U-UPu 410°C 1416 h. Diffusion intergranulaire du Pu dans l'Uα
Double attaque ELLINGER - ROBILLARD x 350

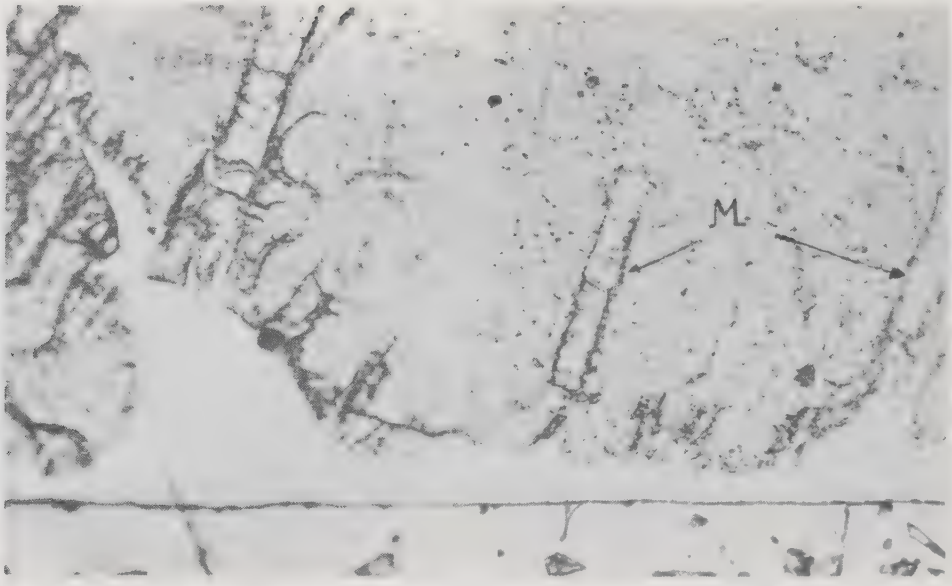


Fig. 17 - Couple U-UPu 410°C - 1416 heures
Influence des mâcles M de l'Uα sur la diffusion du plutonium x 1000

20 µ

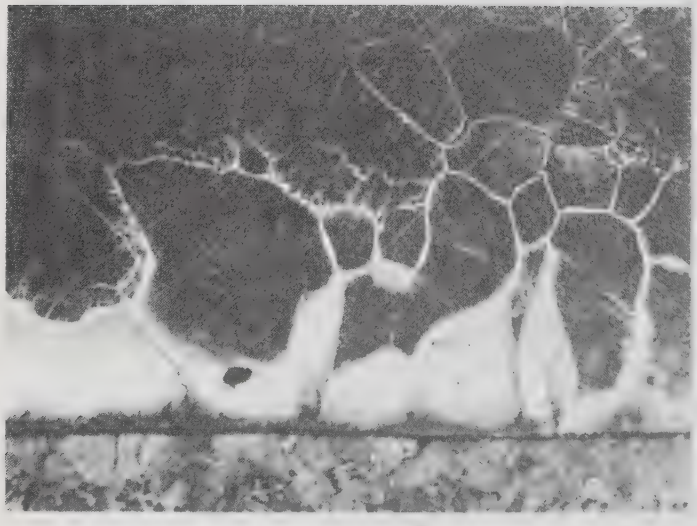


Fig. 18 - x 350

50 µ

Fig. 19 - x 900

25 µ

Couple U-UPu 410°C 1416 heures. Attaque thermique.
Diffusion du plutonium dans les joints et sous-joints de polygonisation de l'uranium α.

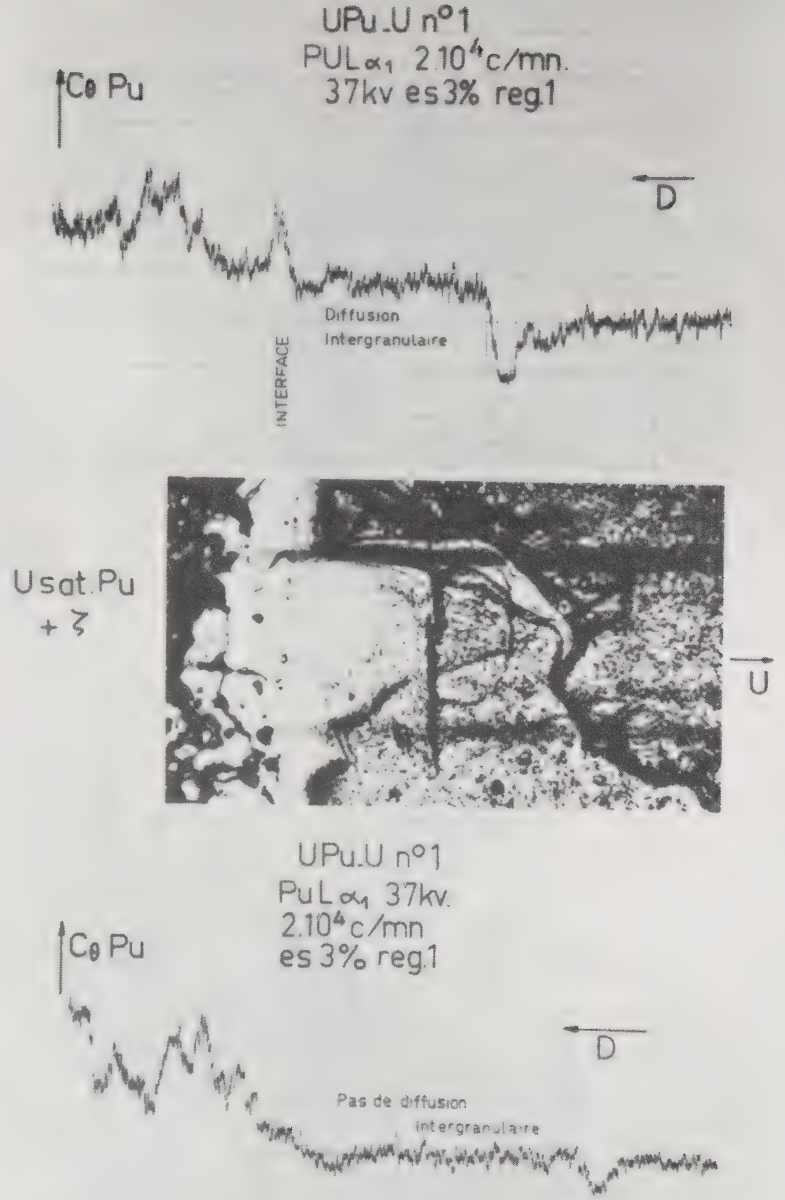


Fig. 20

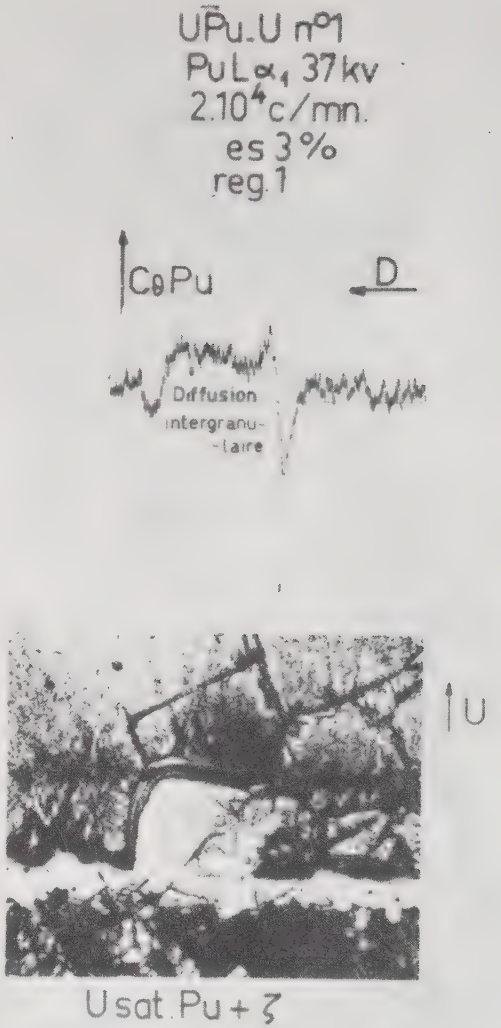


Fig. 21

Fig. 20-21 - Couple U-UPu 410 °C 1416h. Mise en évidence, à la microsonde, de la diffusion intergranulaire du plutonium dans l'uranium α.

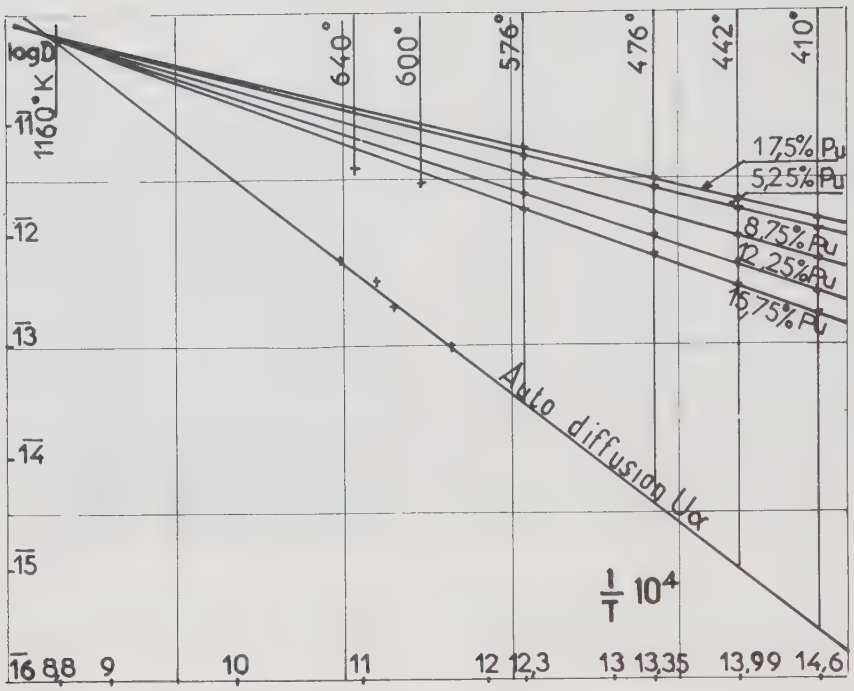


Fig. 22 - Diagramme d'Arrhénius. Convergence des droites relatives à la diffusion dans le système U-Pu et de celle relative à l'autodiffusion de l'uraniumα, au point de fusion théorique de l'uranium α.

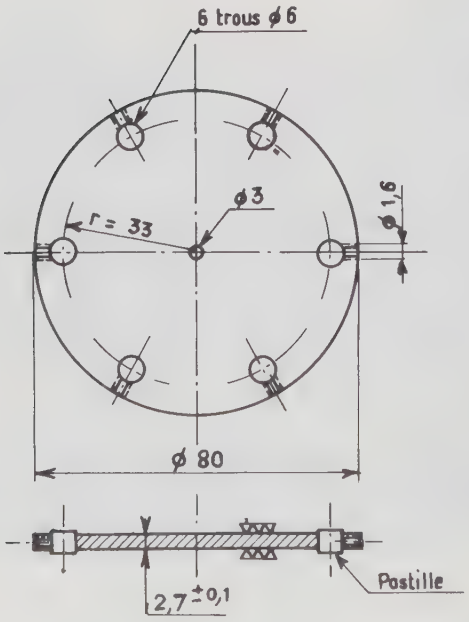


Fig. 23 - Disque de polissage

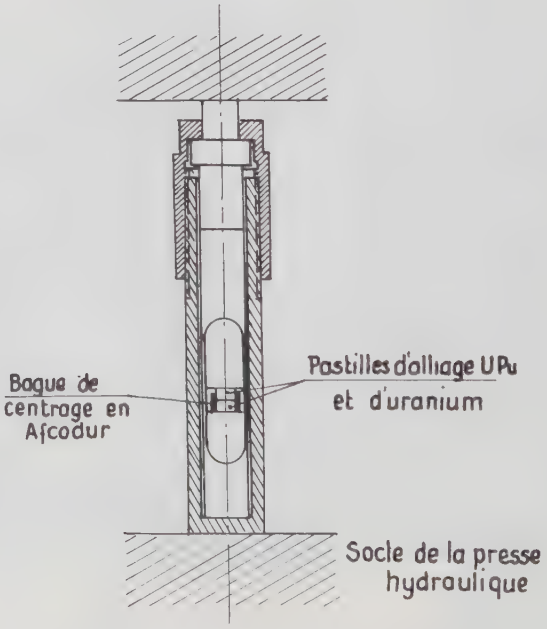


Fig. 24 - Système de pressage des pastilles

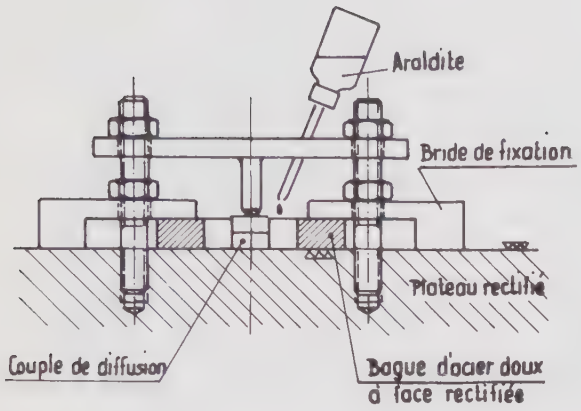


Fig. 25-Dispositif d'enrobage des couples de diffusion

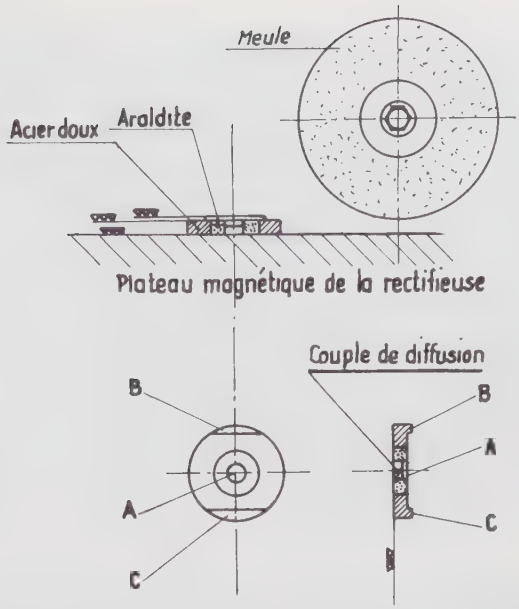


Fig. 26-Dispositif d'abrasion des couples de diffusion

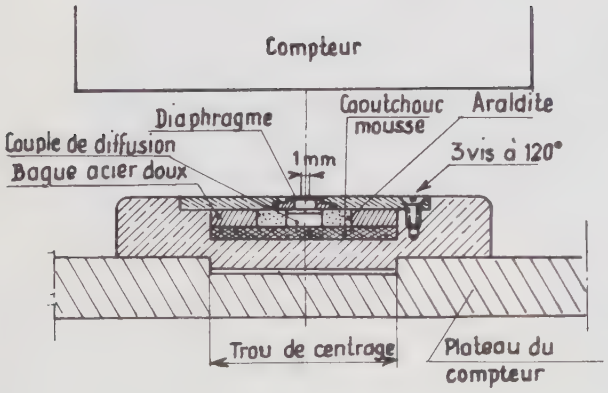


Fig. 27- Porte échantillon pour le comptage α

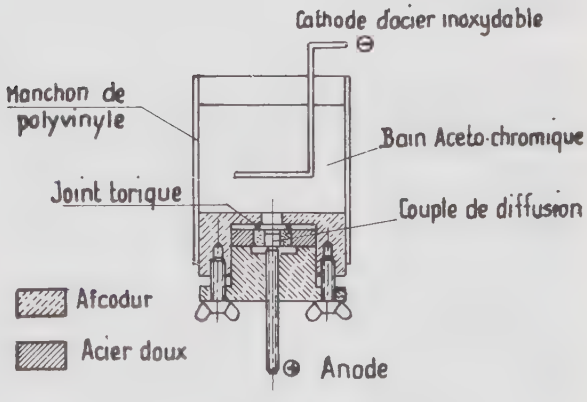
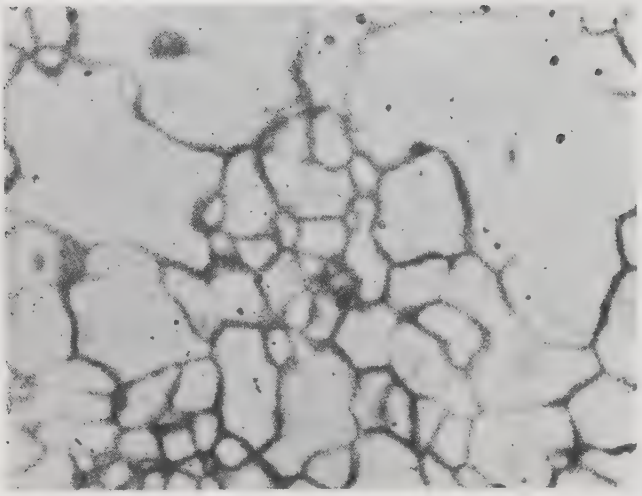


Fig. 28- Cellule de polissage des couples de diffusion



Couple de diffusion U-UPu à 1% de Pu
1495 heures à 600°C.

Fig. 29 : Autoradiographie α montrant la diffusion intergranulaire du plutonium dans l'uranium α.
Observation à 180 μ de l'interface.
Temps de pose : 72 heures
Filtre d'or : 5 μ
x 50

0,5 mm

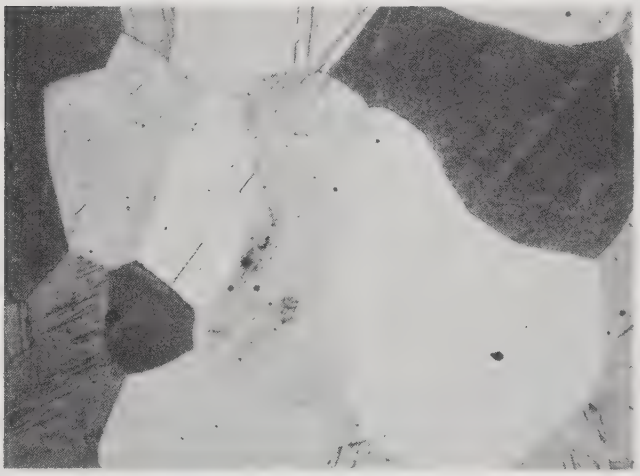


Fig. 30 : Micrographie de l'uranium α.
Gravage électrolytique.
x 160

0,1 mm

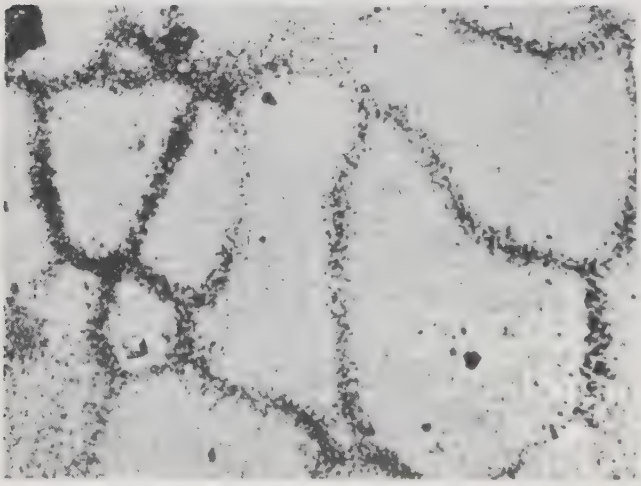


Fig. 31 : Autoradiographie correspondante.
x 160

0,1 mm

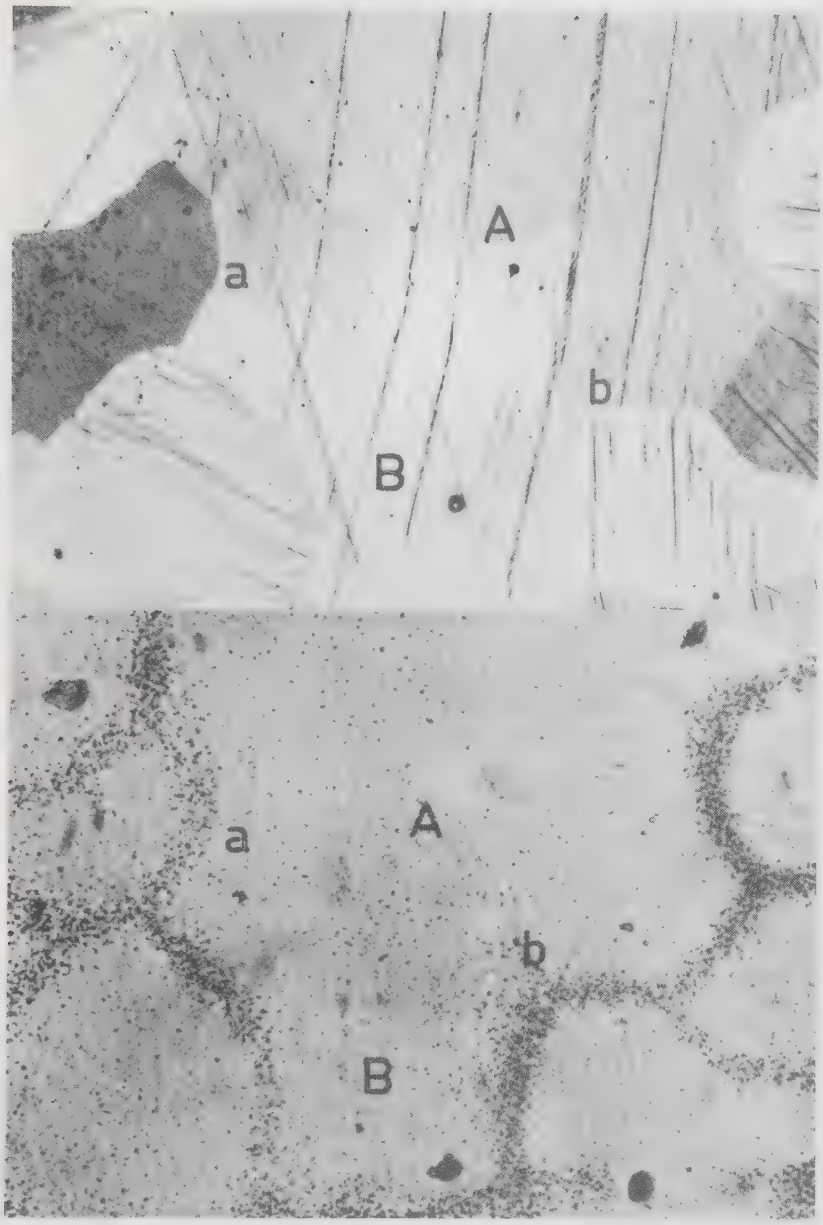


Fig. 32 : Influence de l'orientation relative des grains sur la diffusion intergranulaire du Pu dans Uα.
Les grains A et B sont peu désorientés (3 familles de macles traversent le joint ab en étant faiblement déviées). Le joint ab n'apparaît pas sur l'autoradiographie.

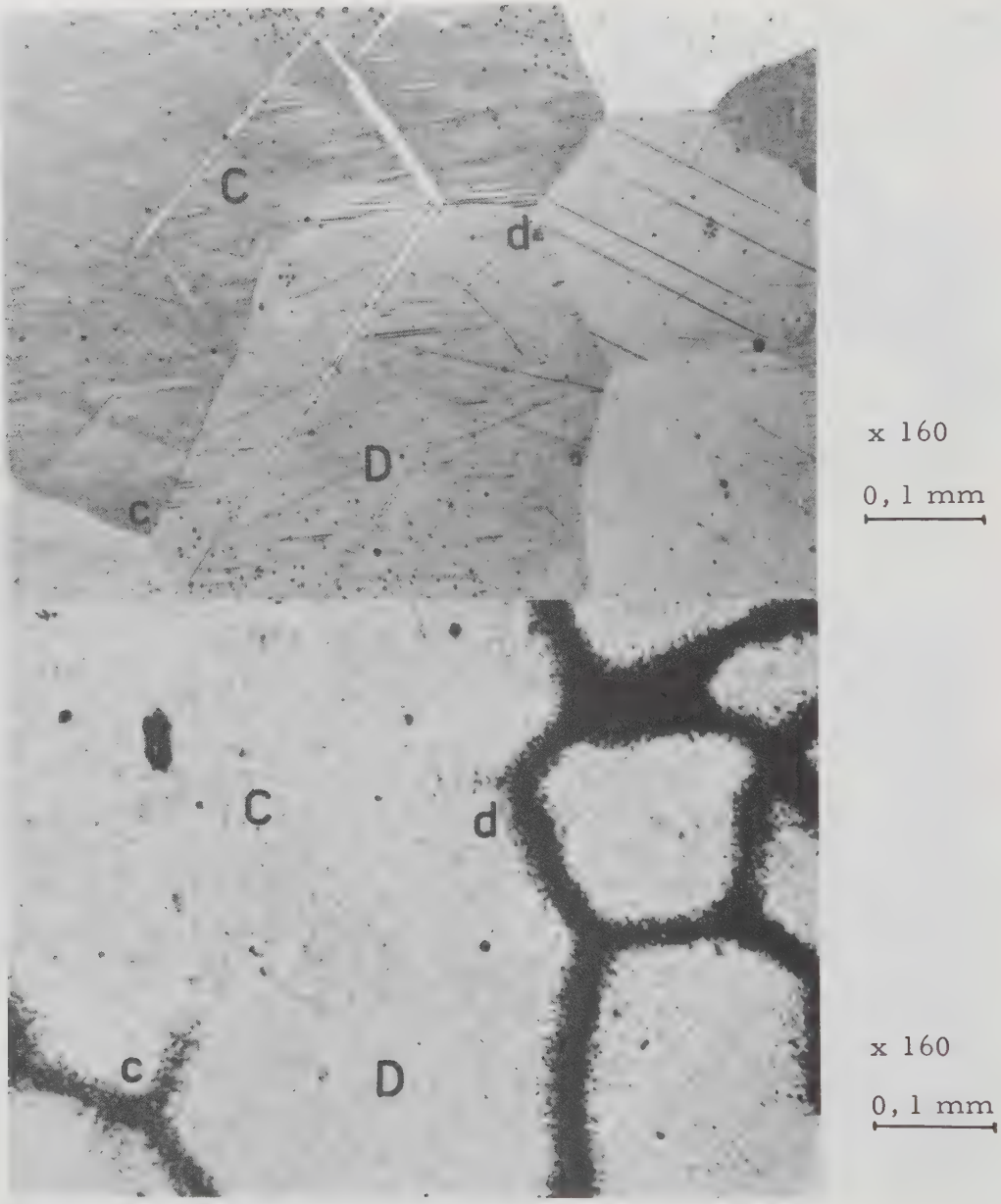


Fig. 33 : Sur la micrographie, on remarque que toute macle du grain C est presque parallèle à une macle du grain D. Ces deux grains sont donc peu désorientés. Le joint cd possède une faible énergie qui ne favorise pas une diffusion du plutonium. Ce joint n'apparaît pas sur l'autoradiographie.

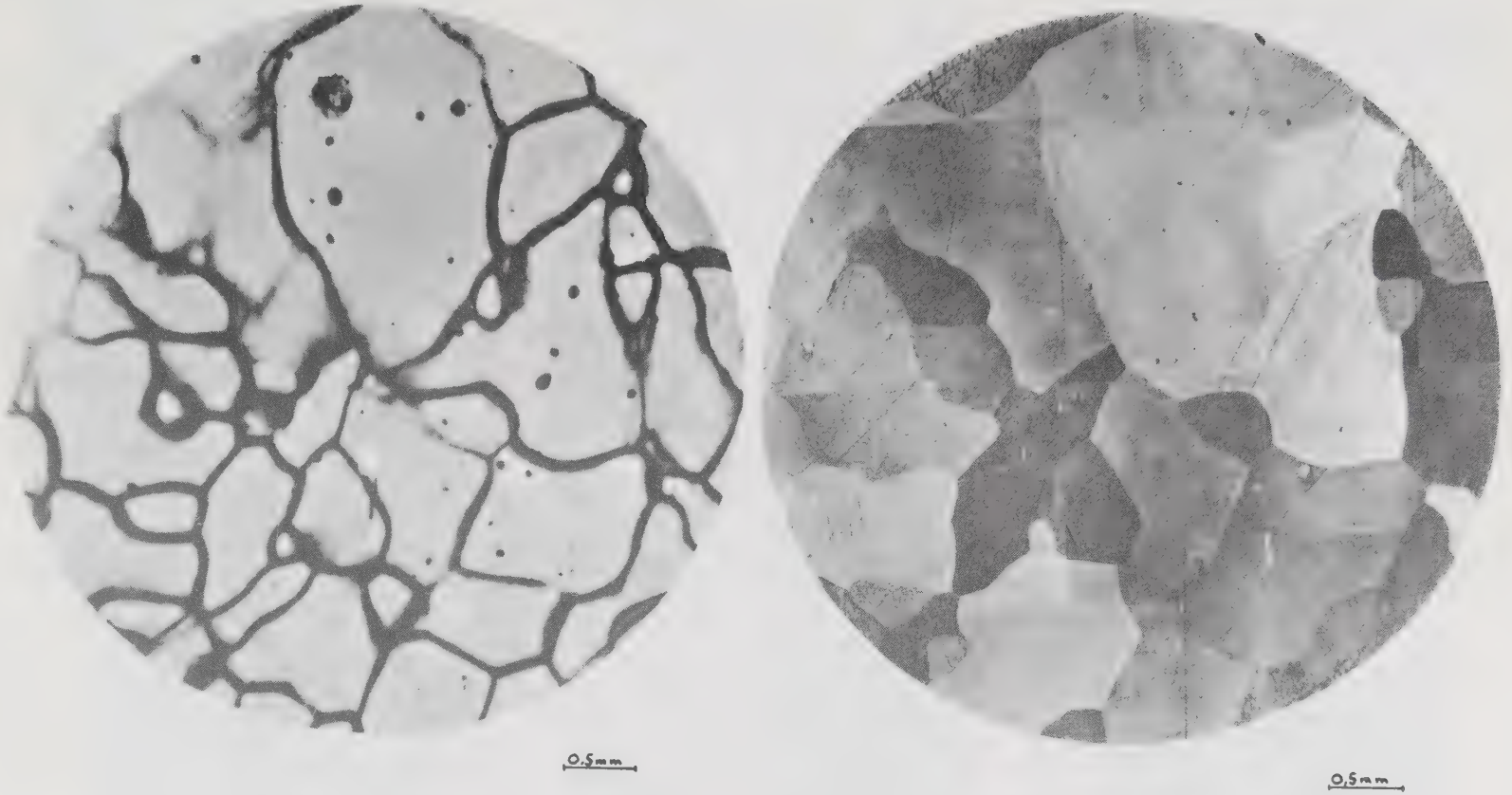


Fig. 34 - Couple U-UPu 2491 h. - 640°C. Autoradiographie (temps de pose 60 h. - Filtre d'or : 5 μ) et micrographie correspondante à 220 μ de l'interface montrant l'existence d'une diffusion intergranulaire préférentielle du plutonium dans l'uranium α. x 25

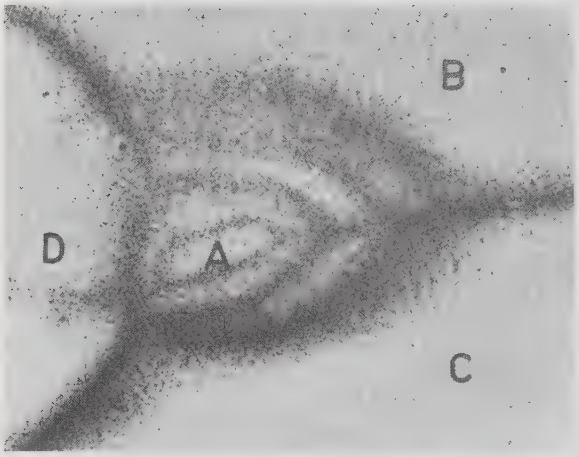


Fig. 35 : Nous pouvons observer les positions successives d'un joint de grains. La migration a lieu de façon discontinue, chaque position étant marquée par la diffusion du plutonium dans ce joint. x 150

0,1 mm

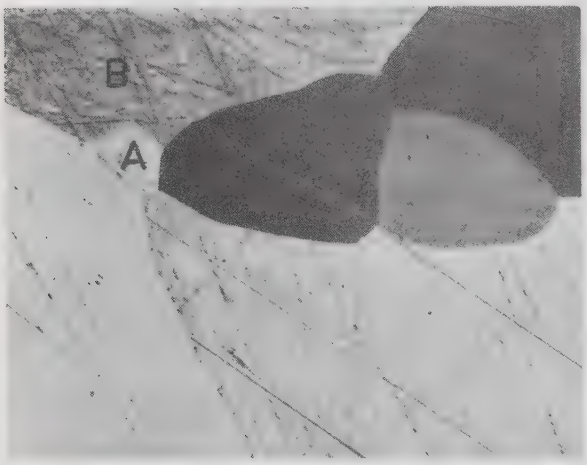


Fig. 36 : Micrographie de l'uranium α Gravage électrolytique. x 75

0,2 mm

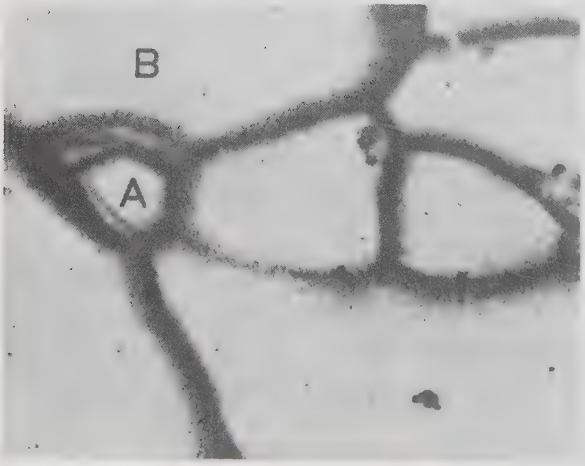
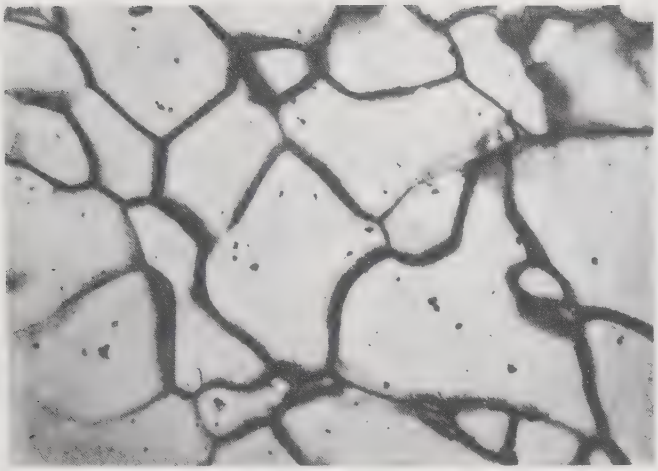


Fig. 37 : Autoradiographie correspondante. La comparaison avec la micrographie nous permet de voir que la grain A diminue de taille au profit du grain B. x 75

0,2 mm



Couple U-UPu 640°C - 2491 heures

Fig. 38 : Autoradiographie à 220µ de l'interface. La diffusion intergranulaire est préférentielle.
Temps de pose : 60 heures

x 30

0,5 mm

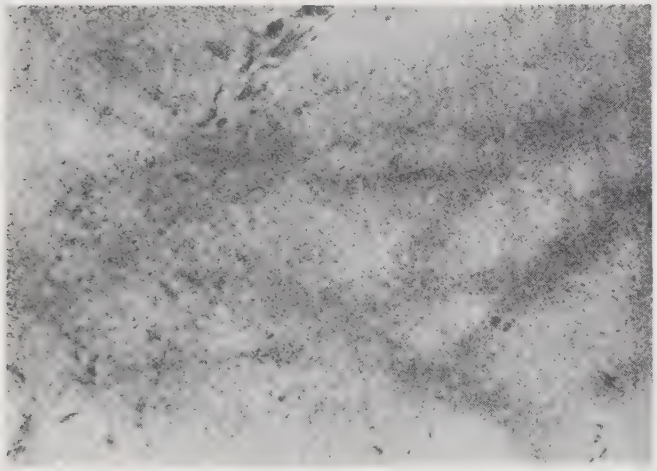


Fig. 39 : Autoradiographie à 100µ de l'interface. Les deux modes de diffusion (intergranulaire et en volume) sont visibles.
Temps de pose : 2 heures 30

x 30

0,5 mm

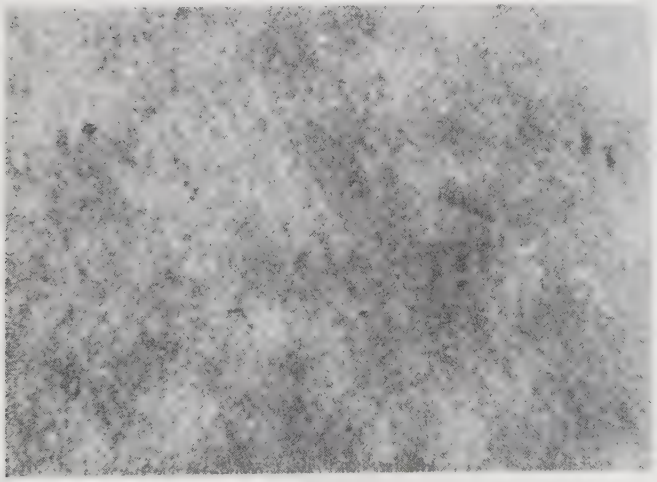


Fig. 40 : Autoradiographie à 20µ de l'interface. La diffusion intergranulaire ne se distingue plus de la diffusion en volume.
Temps de pose : 1 heure.

x 30

0,5 mm

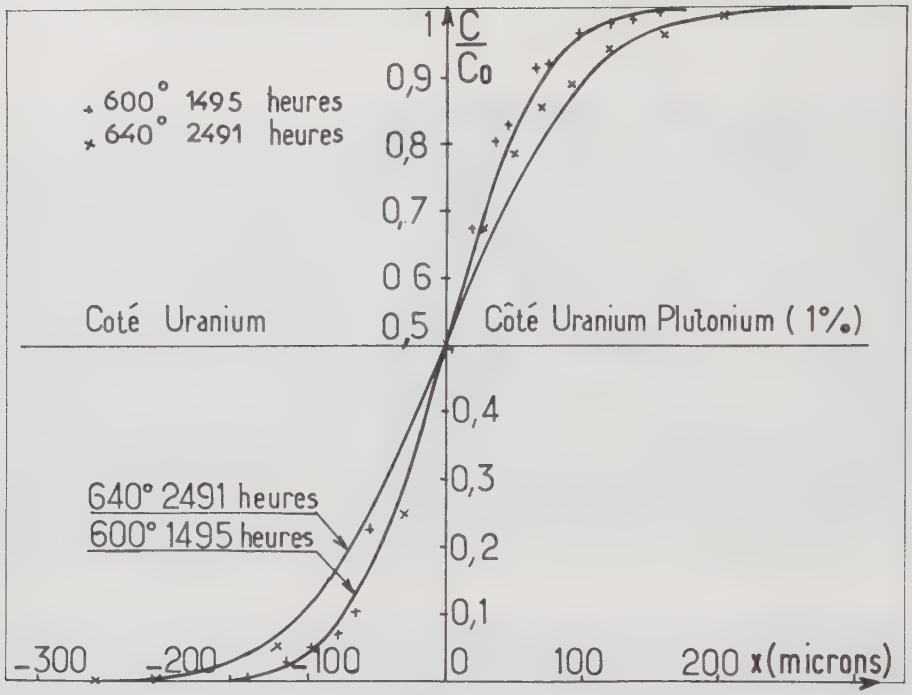


Fig. 41 – Courbes concentration-pénétration déterminées par comptage α, relatives aux couples 600°C-1495 h et 640°C-2491 h.

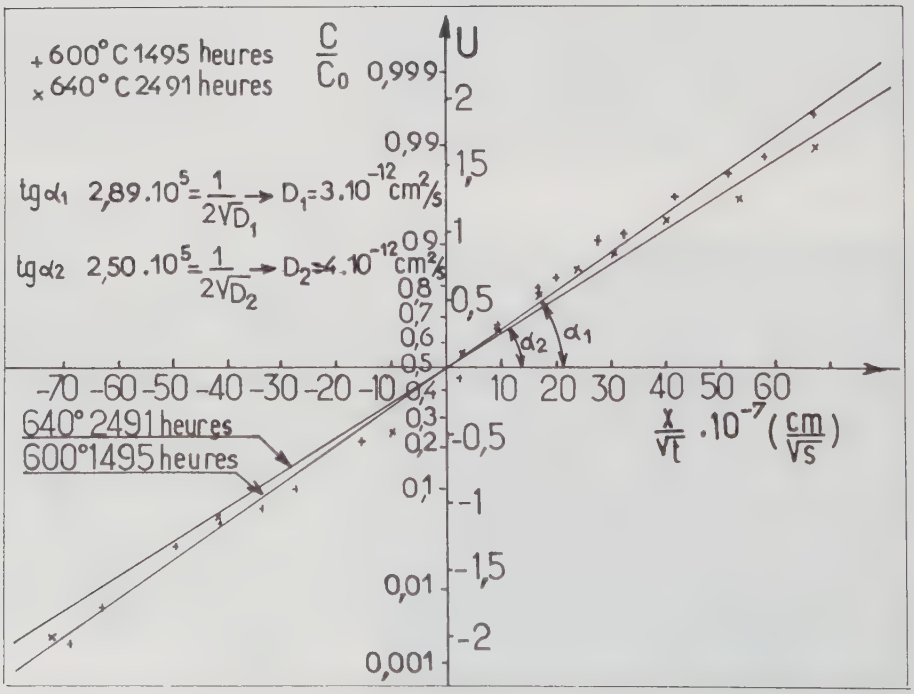


Fig. 42 – Transformation des courbes précédentes en coordonnées gausso-arithmétiques

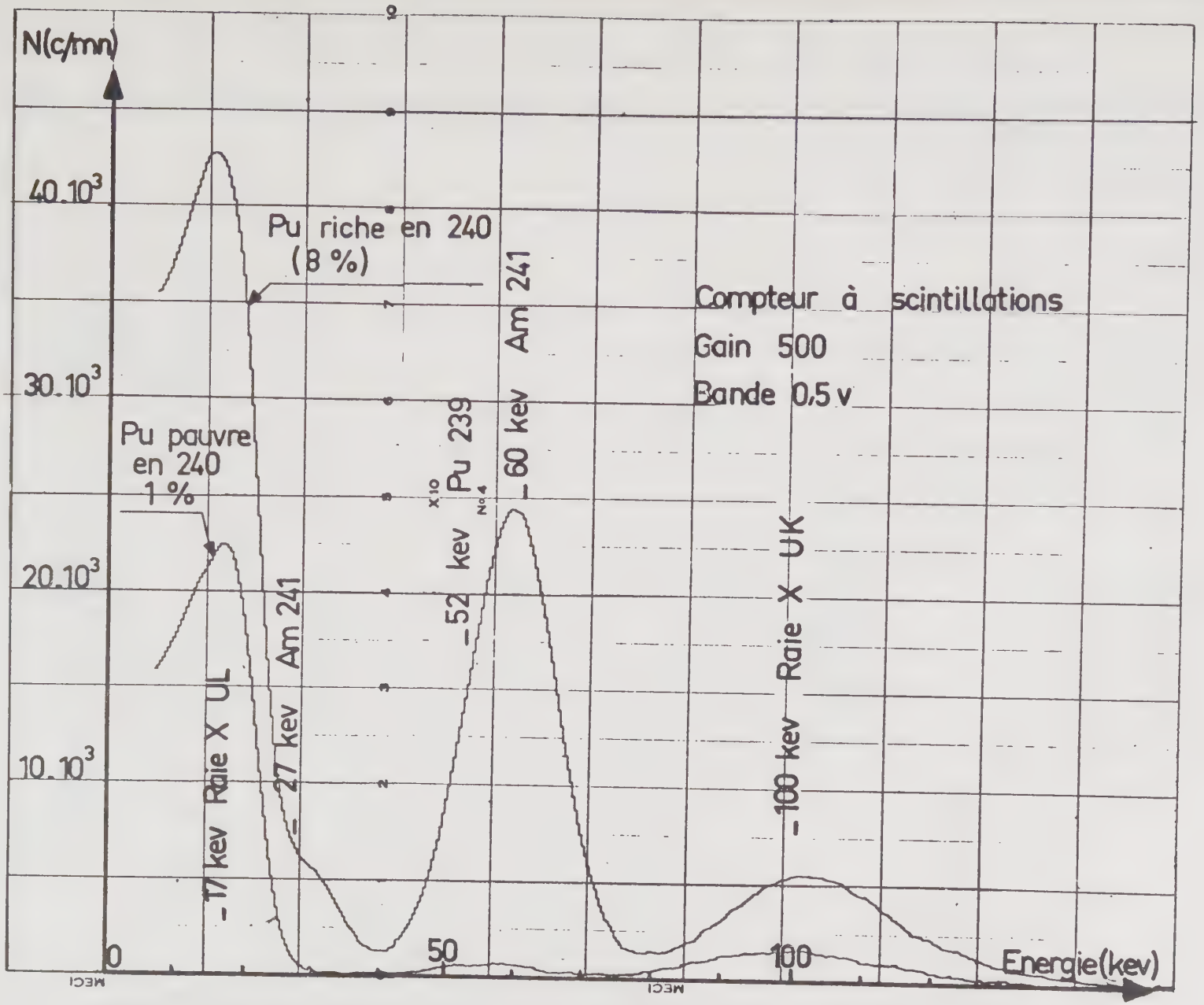


Fig. 43 – Spectres d'émission du plutonium riche et pauvre en isotope 240 au compteur à scintillations

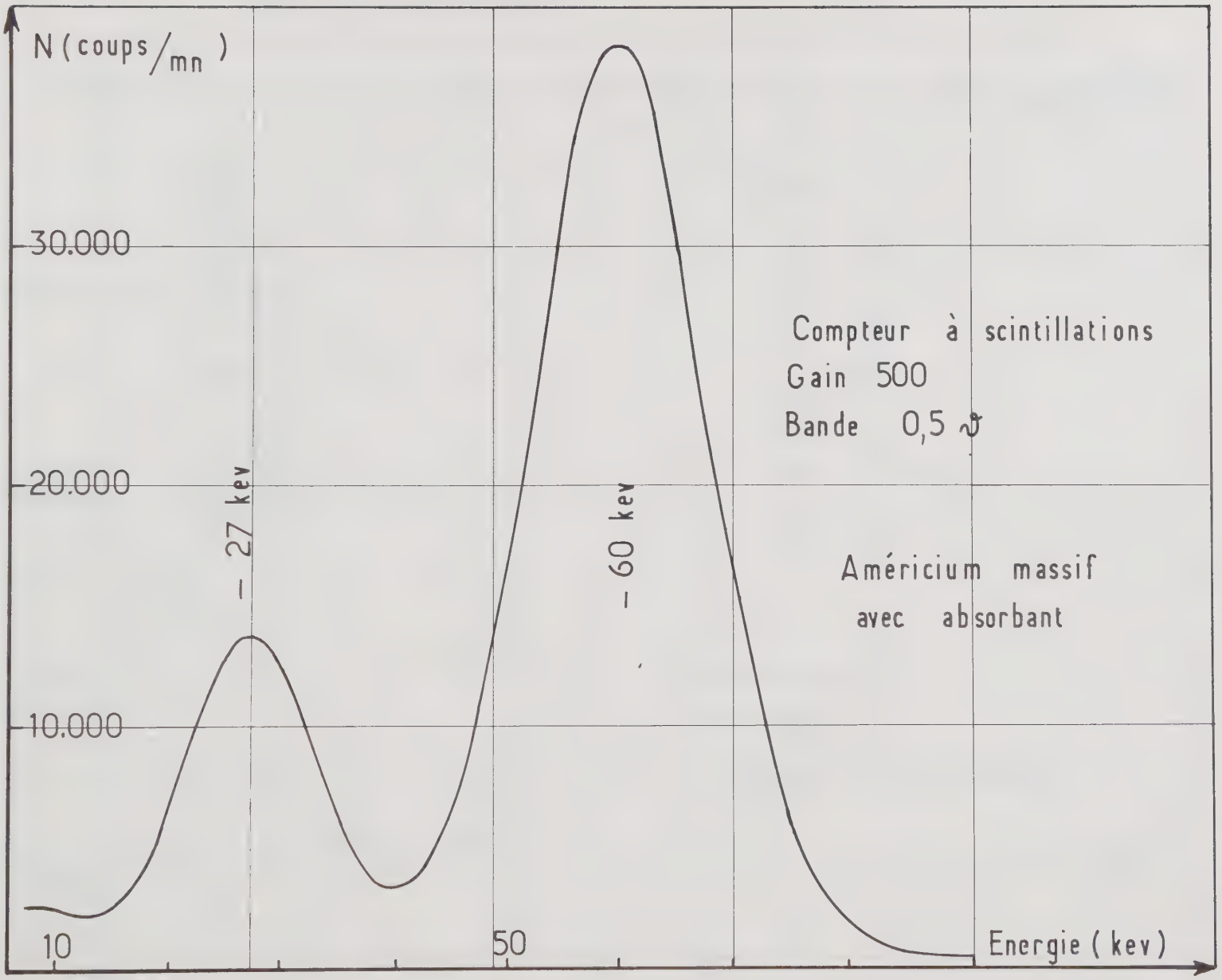


Fig. 44 – Spectre d'émission de l'américium 241. (Compteur à scintillations)

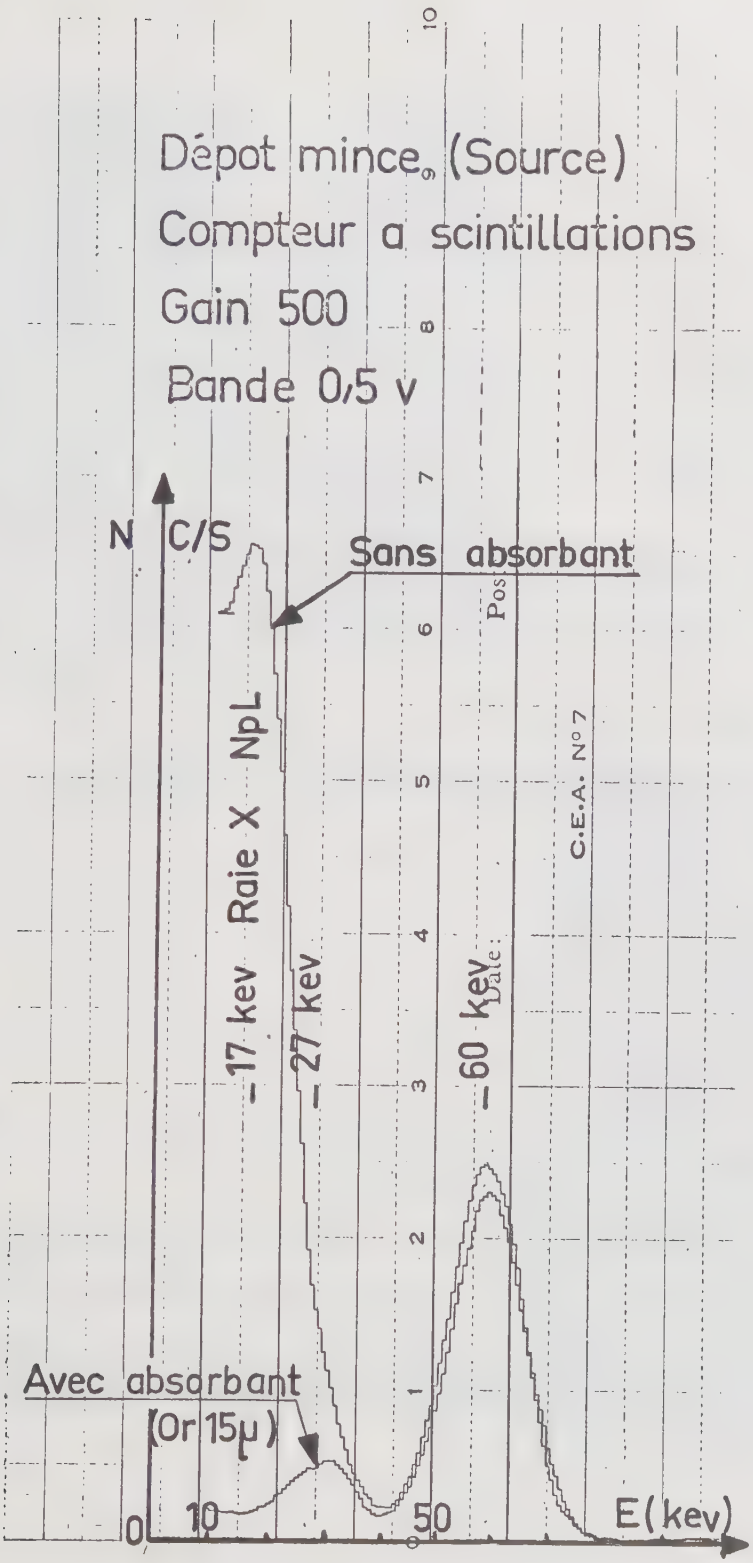


Fig. 45 - Spectre d'émission de l'américium 241 avec et sans absorbant (Compteur à scintillations)

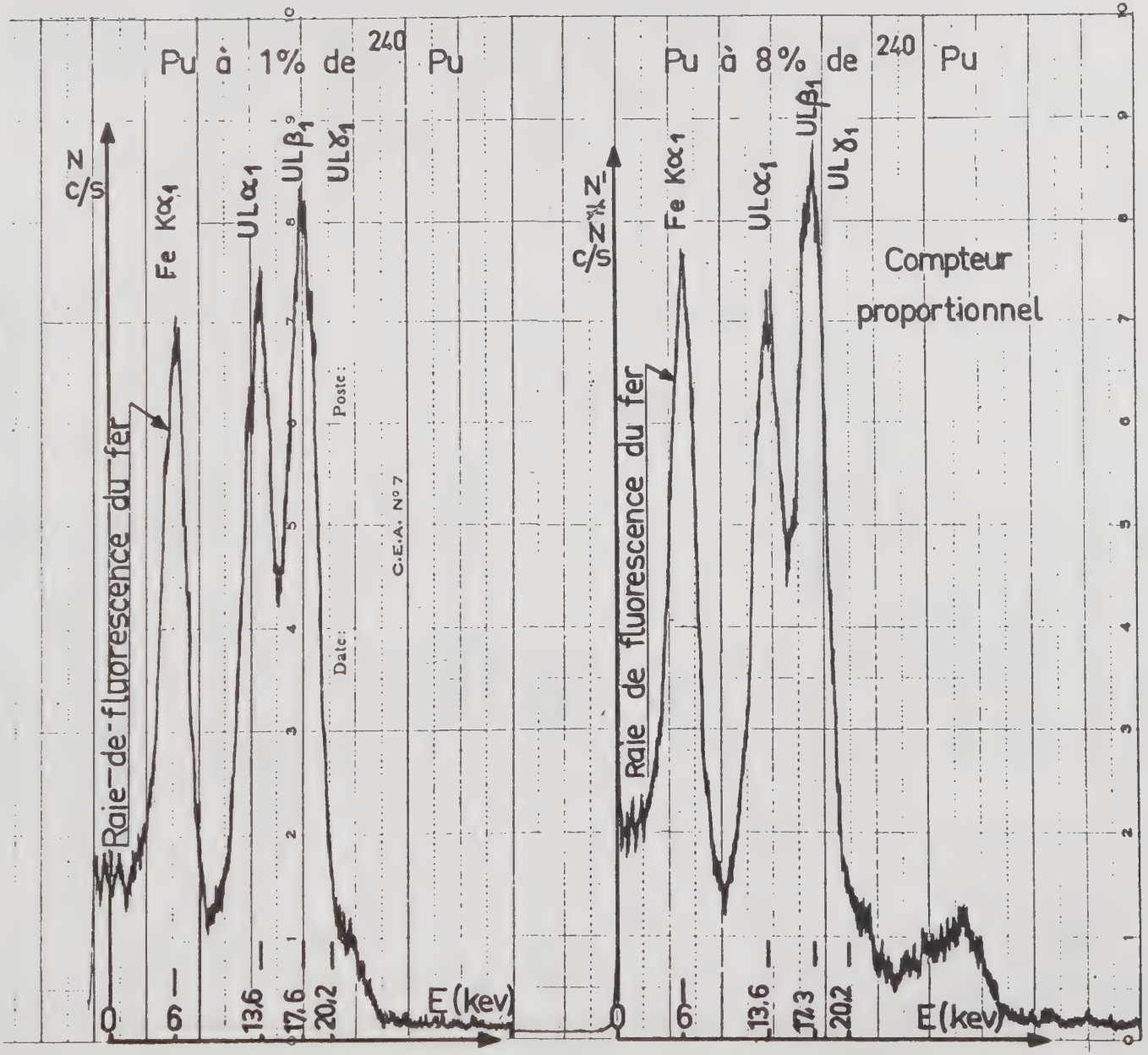


Fig. 46 – Spectre d'émission du plutonium riche et pauvre en isotope 240 au compteur proportionnel

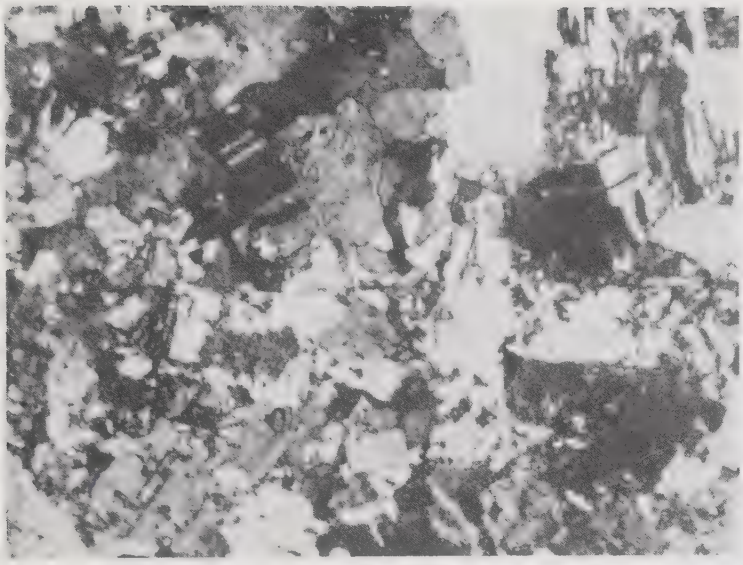
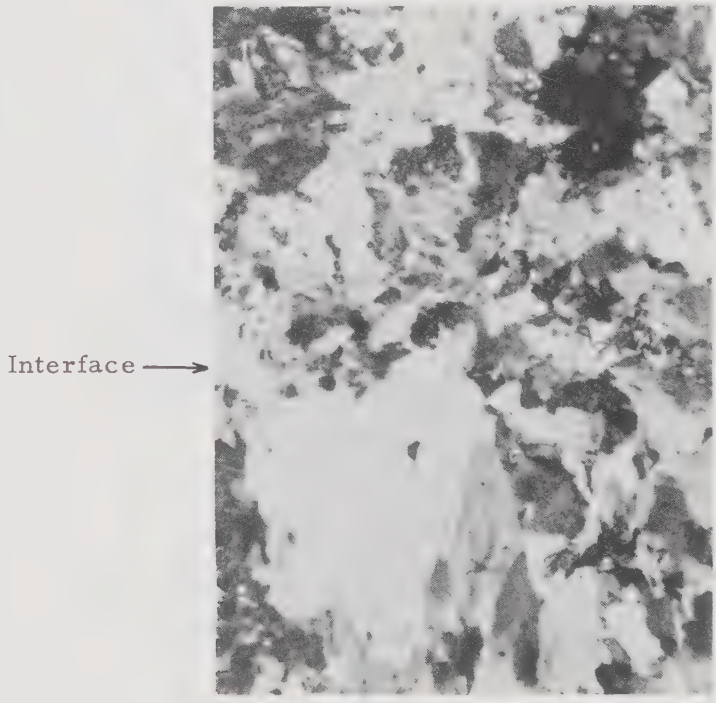


Fig. 47 : Couple de diffusion Pu (riche en 240) - Pu (pauvre en 240). Micrographie de l'interface lumière polarisée. x 400



Polissage électrolytique

Acide tétraphosphorique	20 cm^3
2 - éthoxyéthanol	50 cm^3
Eau	30 cm^3

55 volts - 1 à 2 secondes

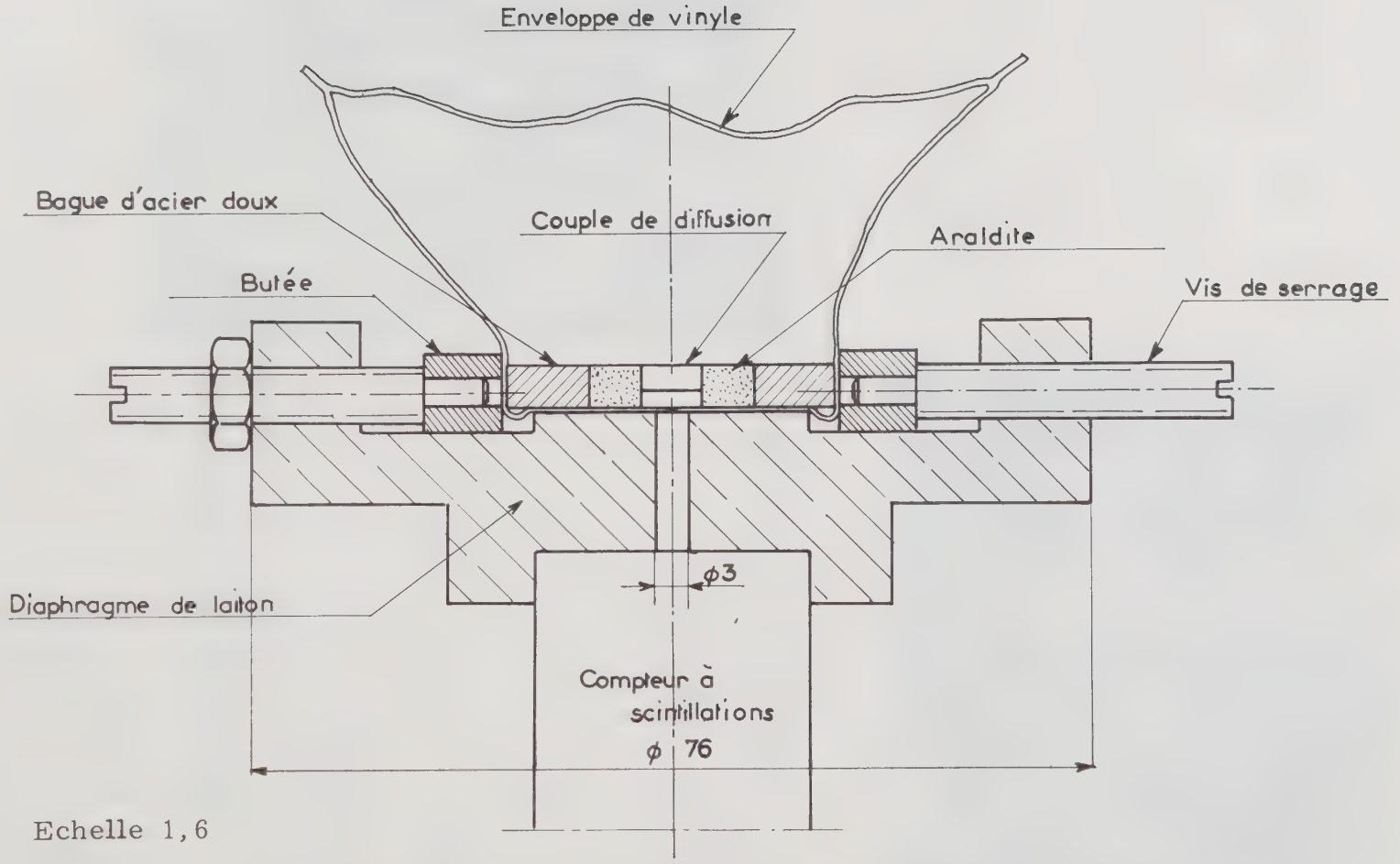


Fig. 48 -- Dispositif de comptage pour l'autodiffusion du Pu

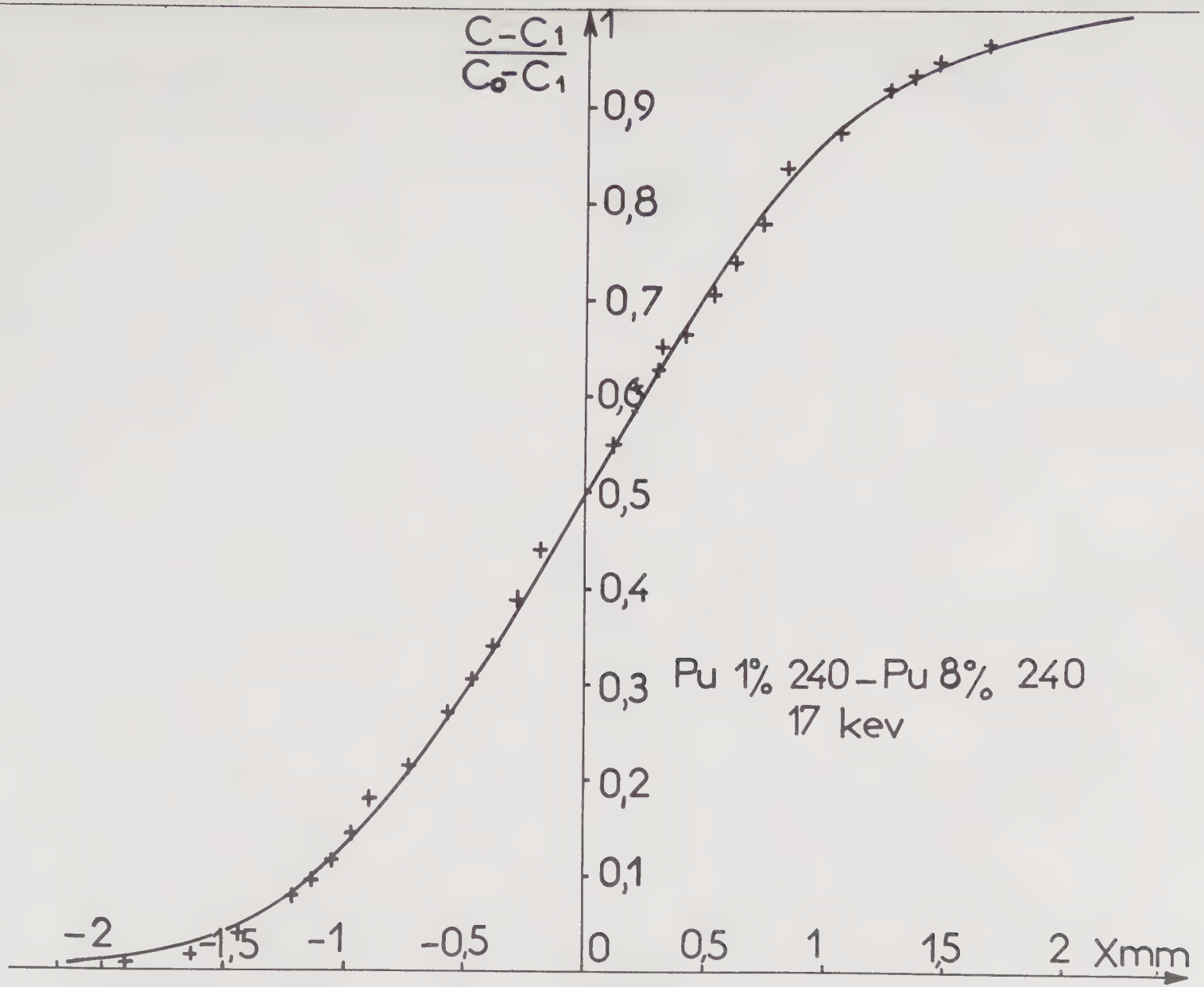


Fig. 49 - Couple de diffusion Pu (pauvre en 240) - Pu (riche en 240) 500°C-10 h.
Courbe concentration-pénétration obtenue par comptage γ .

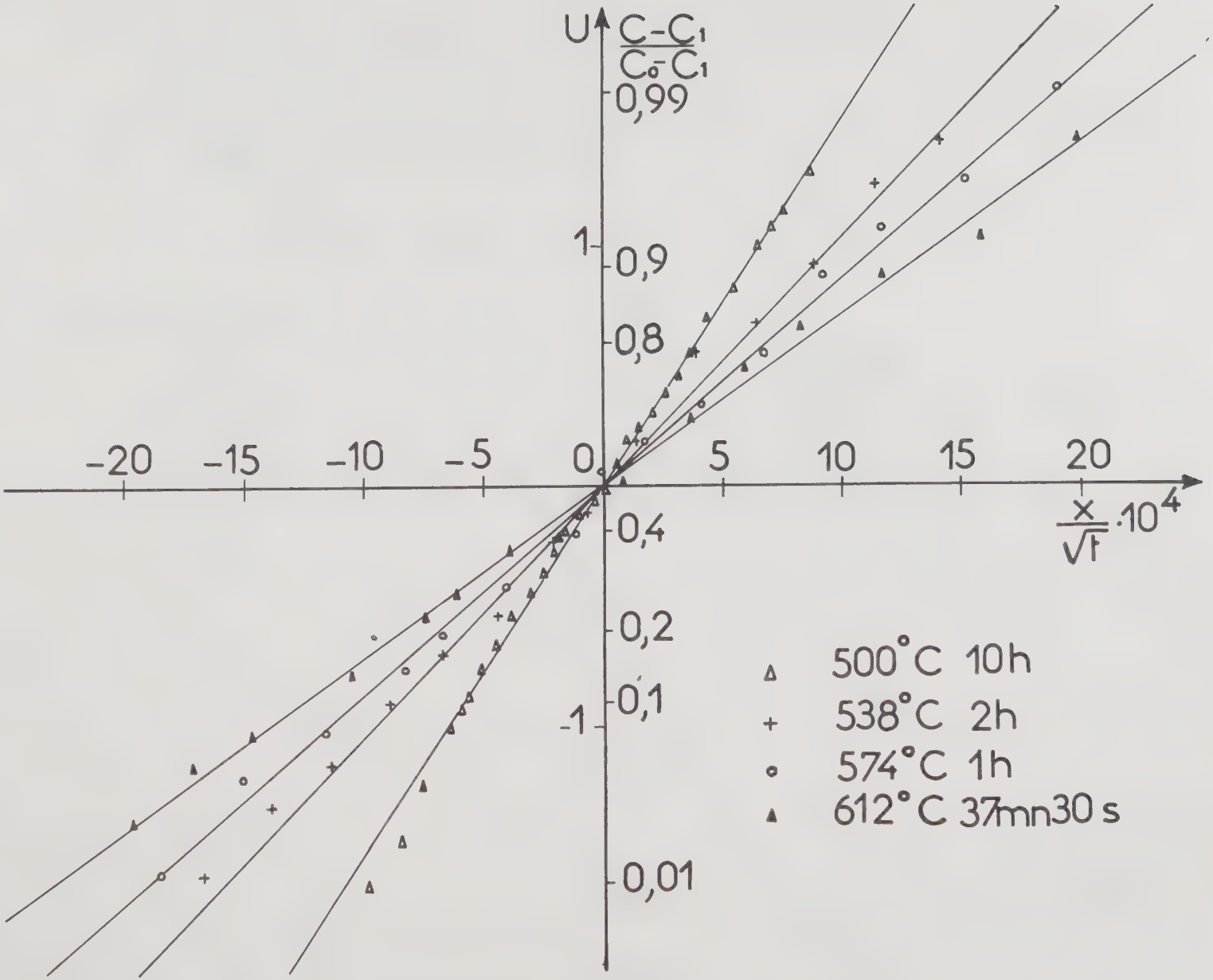


Fig. 50 Autodiffusion du plutonium en phase ε . Transformation des courbes concentration-pénétration en coordonnées gausso-arithmétiques

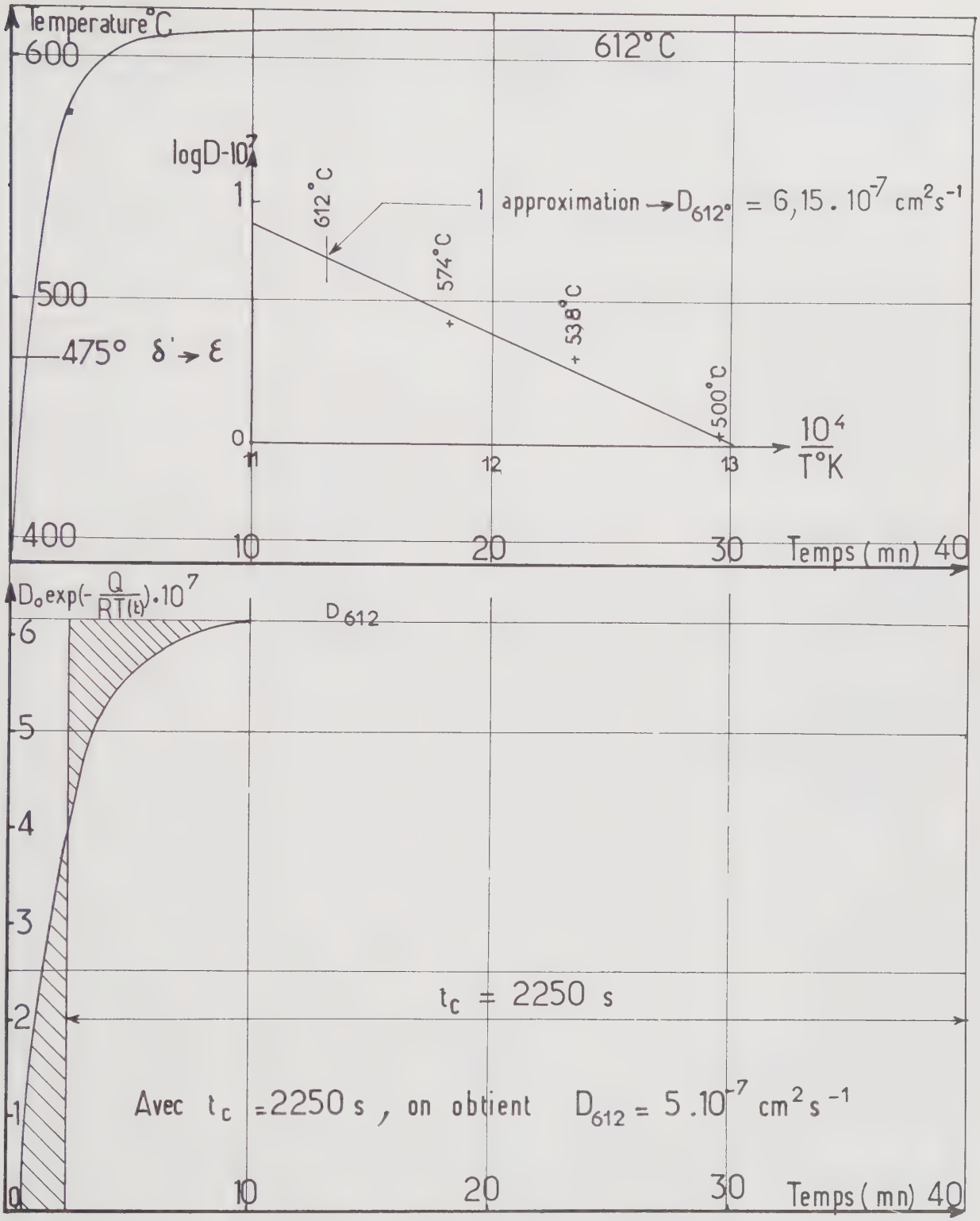


Fig. 51 - Autodiffusion du plutonium en phase ε . Correction du temps de montée en température pour le recuit à 612°C.
Première approximation.

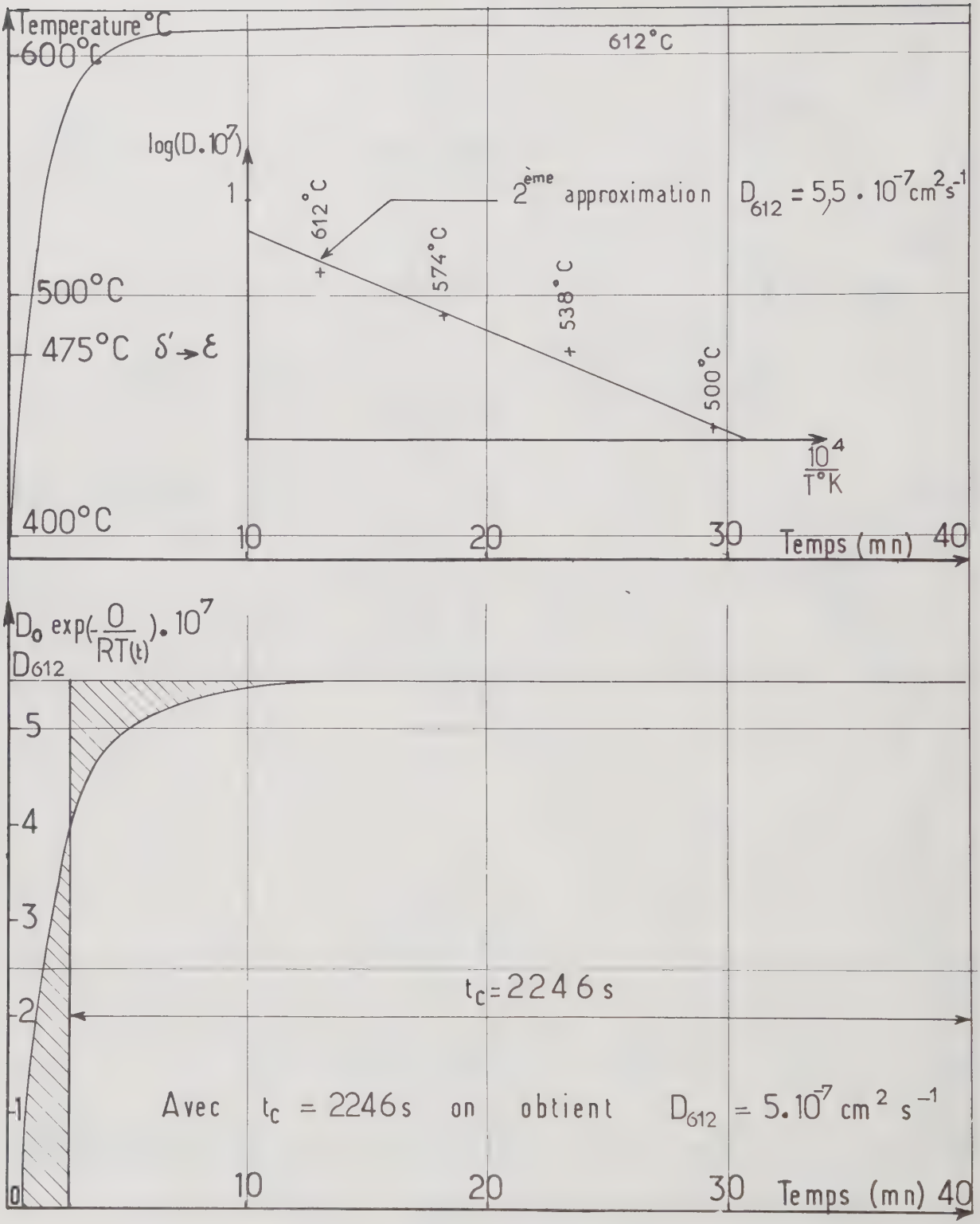


Fig. 52 – idem - Deuxième approximation

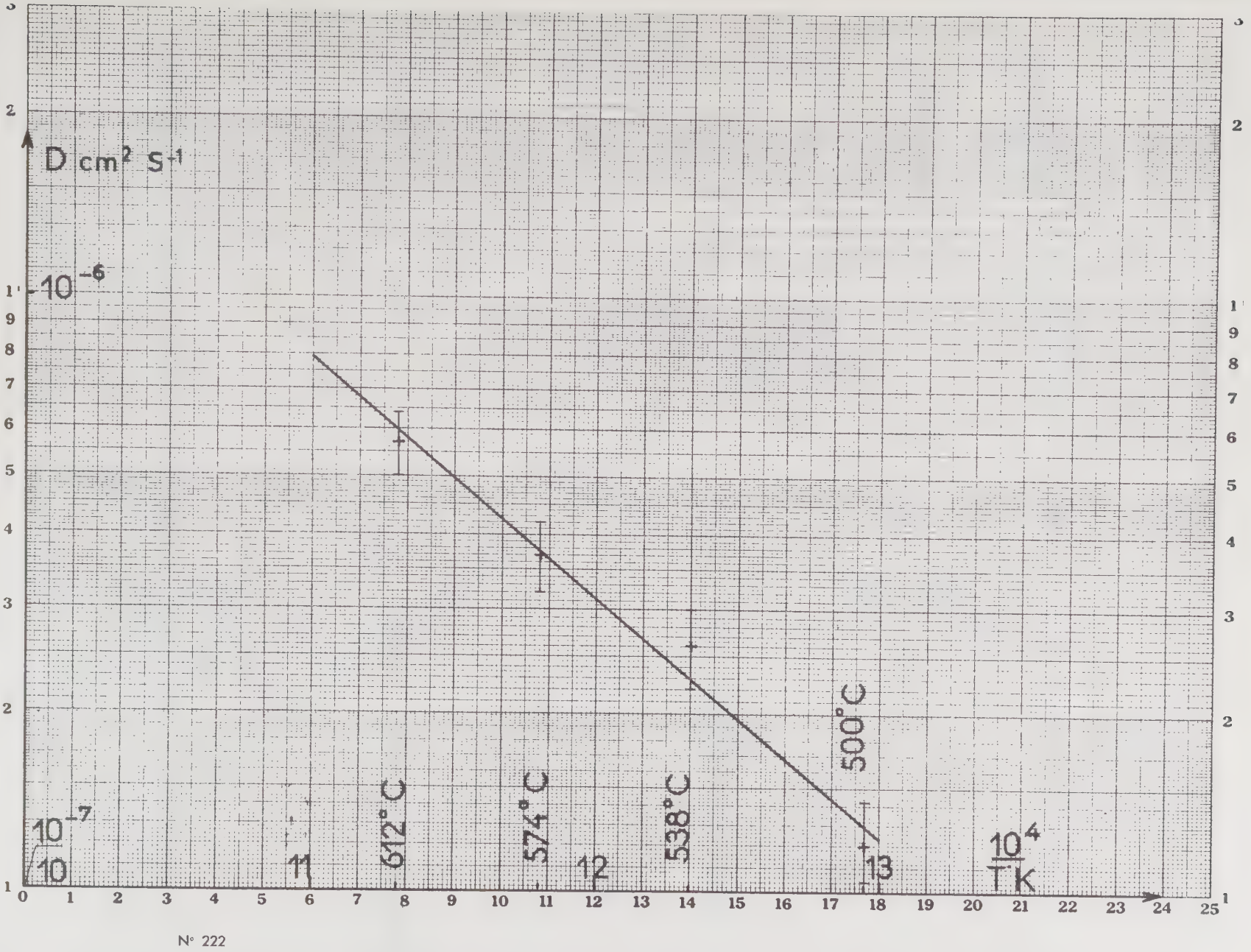


Fig. 53 - Autodiffusion du plutonium en phase ε . Diagramme d'Arrhénius

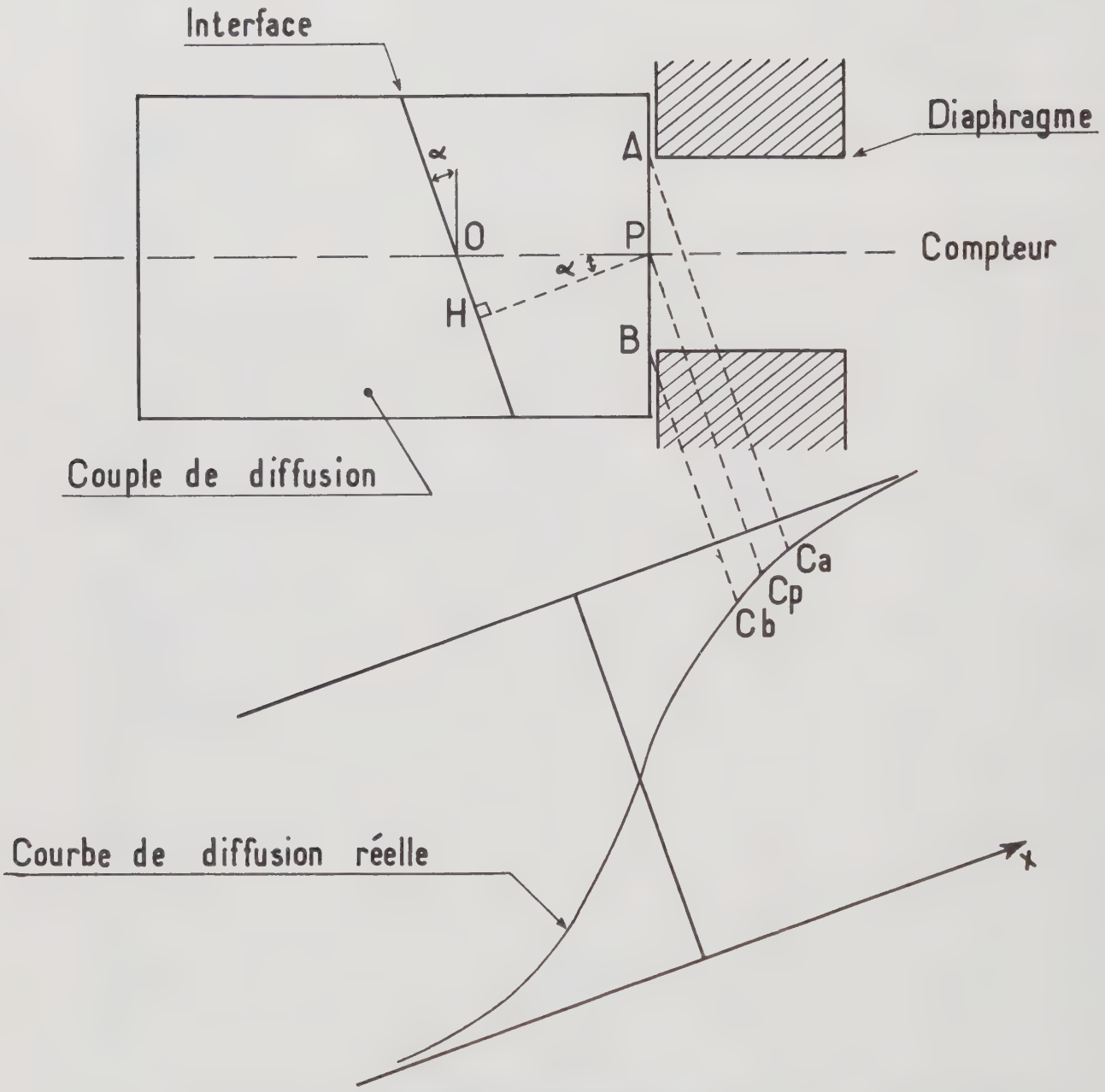


Fig. 54 - Evaluation de l'erreur de parallélisme sur les couples de diffusion

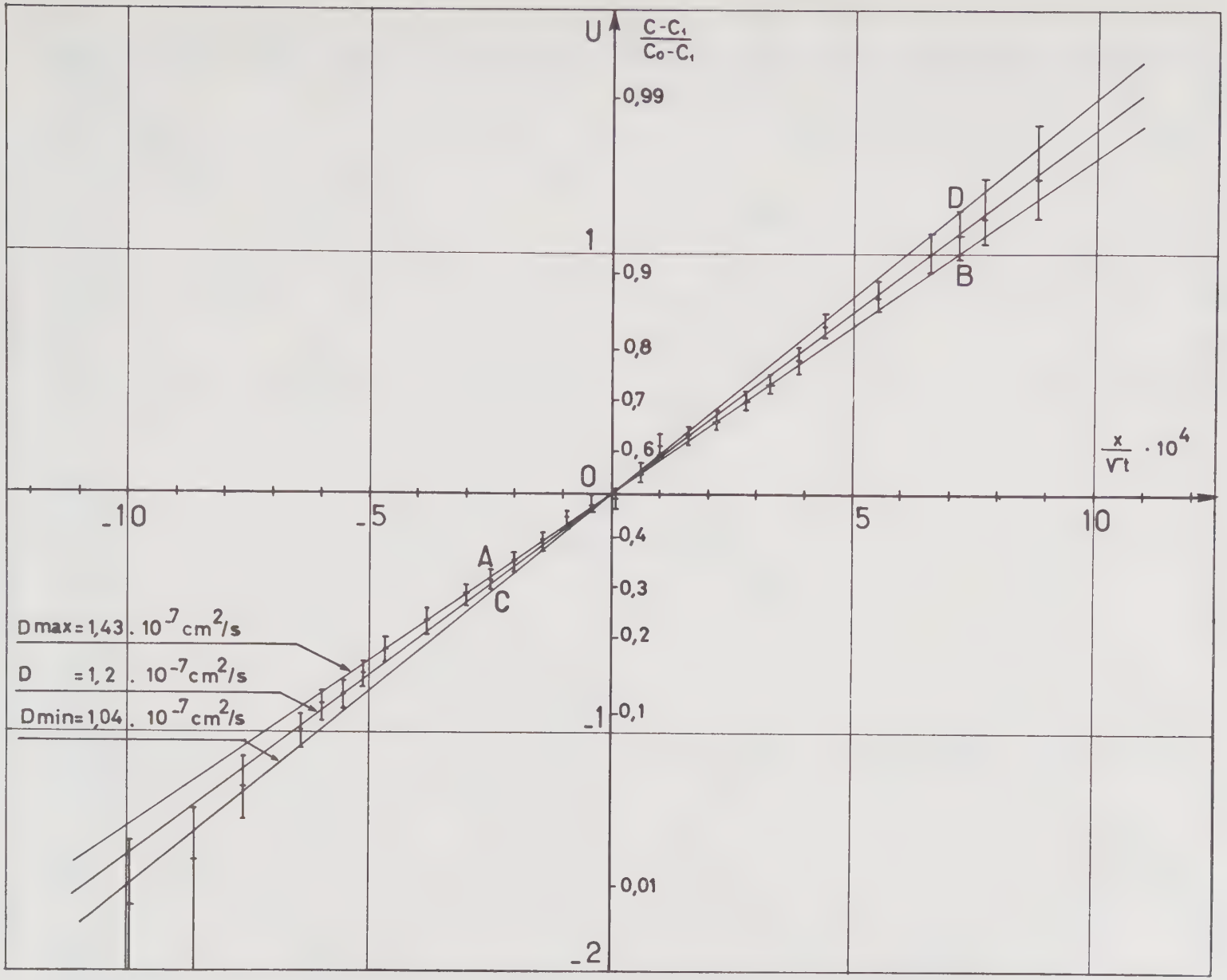


Fig. 55 Evaluation de l'erreur due au comptage sur le couple de diffusion 500°C-10 h.

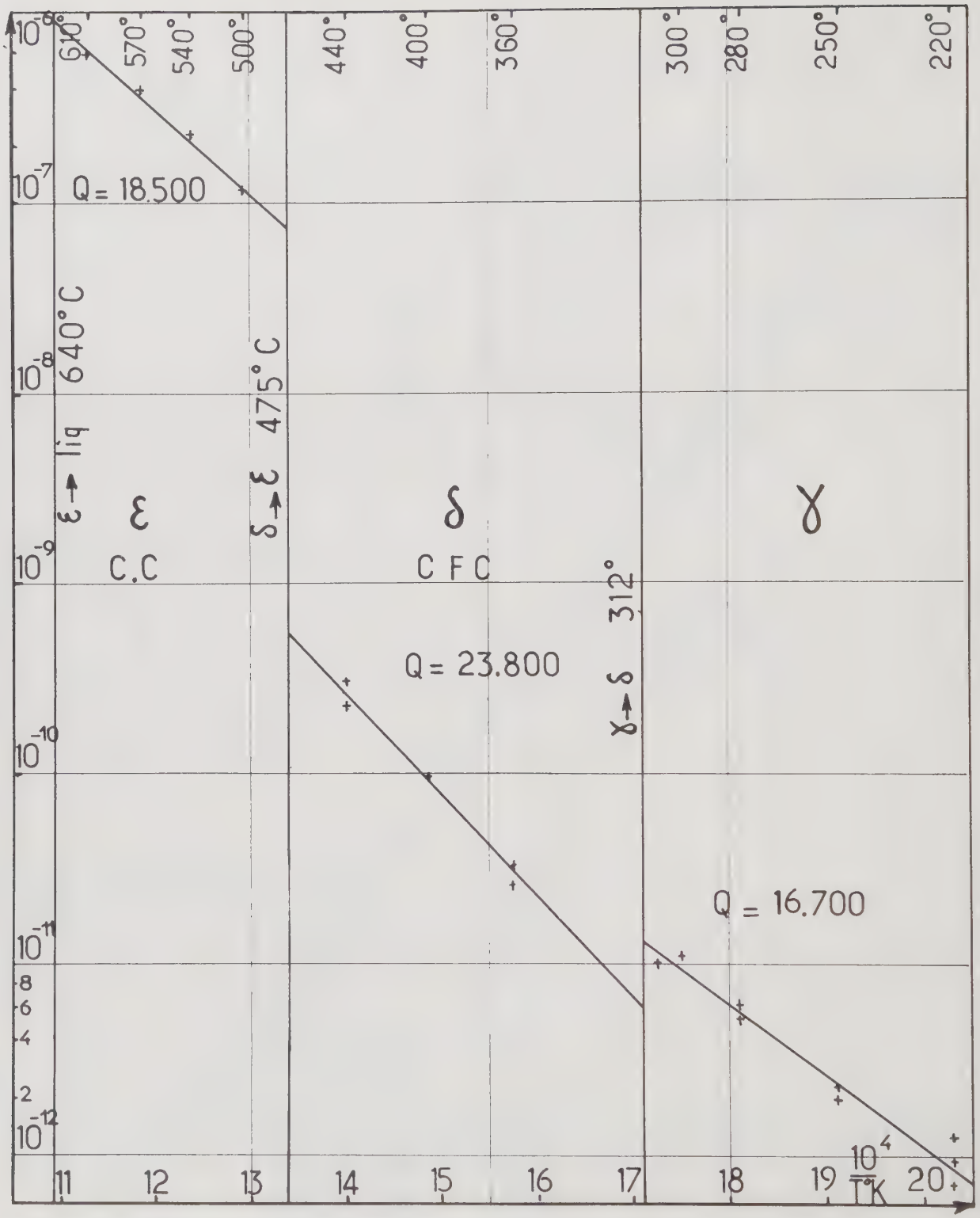


Fig. 56 – Autodiffusion du plutonium dans les phases γ, δ et ε
Diagramme d'Arrhénius

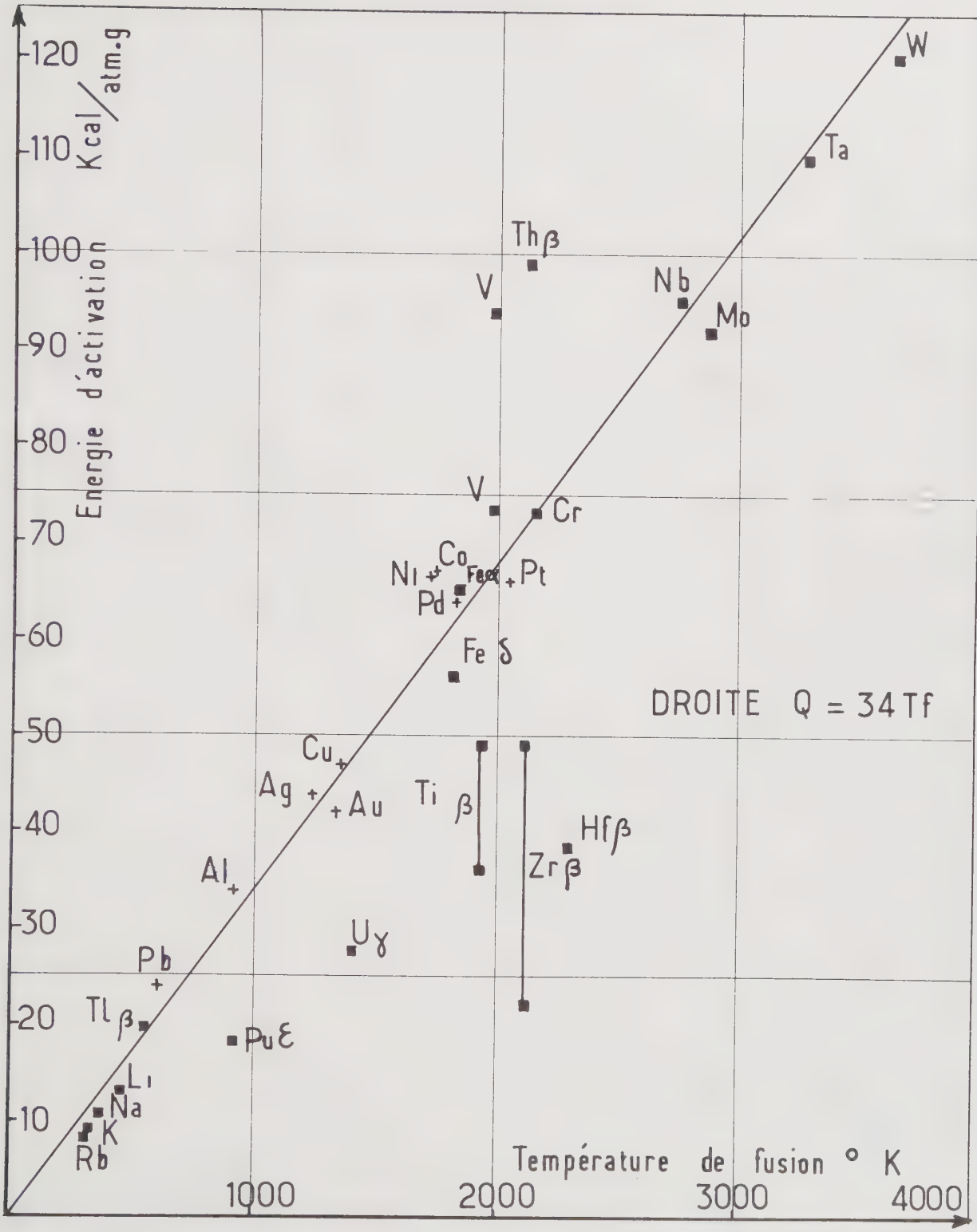


Fig. 57 – Variation des énergies d'activation pour l'autodiffusion de divers métaux en fonction de leur température de fusion.
Droite Q = 34 Tf

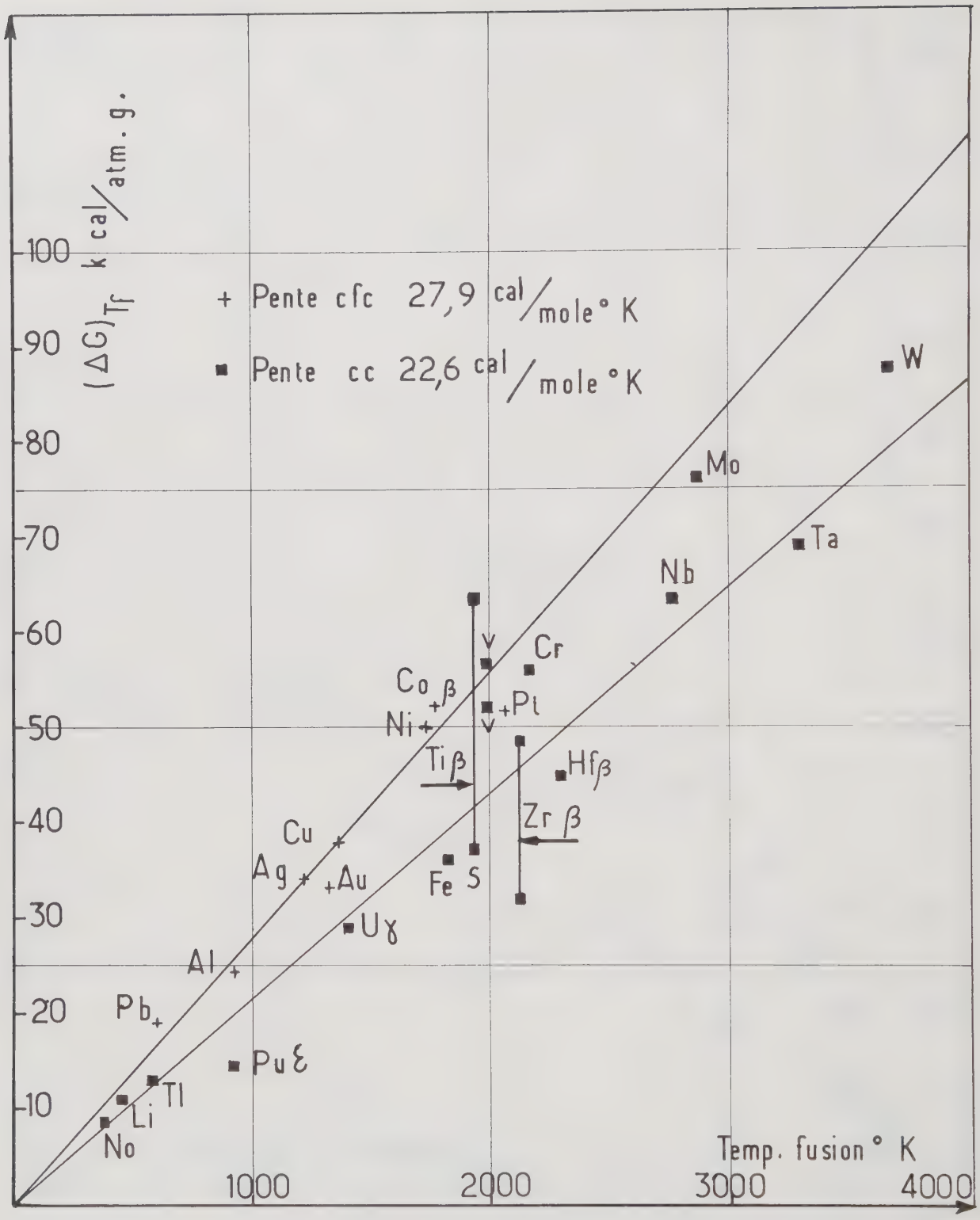


Fig. 58 - Droites de Gibbs relatives aux métaux cubiques centrés et cubiques à faces centrées.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

CANALISATION DANS LES CRISTAUX

Vu et approuvé :
Orsay, le 12 Juin 1967
Le Doyen de la Faculté des Sciences d'Orsay,
J. BERGERARD

Vu :
et Permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie
de Paris,

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Publications littéraires et scientifiques
TYPO - OFFSET
05 - GAP - Téléphone 14-23.14-24
Dépot légal - n° 160 - 1968